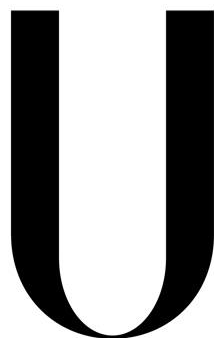


UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



LISBOA

---

UNIVERSIDADE  
DE LISBOA

**Importância da *seed-layer* na preparação e eficiência de nanoestruturas  
de ZnO para aplicação em células solares**

**Maria José de Carvalho Gonçalves Samora**

Dissertação

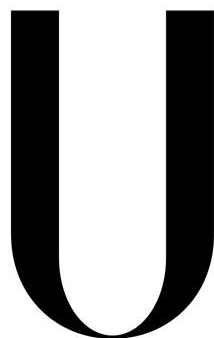
Mestrado em Química

Especialização em Química Analítica

**2014**



UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



LISBOA

---

UNIVERSIDADE  
DE LISBOA

**Importância da *seed-layer* na preparação e eficiência de nanoestruturas  
de ZnO para aplicação em células solares**

**Maria José de Carvalho Gonçalves Samora**

Dissertação

Mestrado em Química

Especialização em Química Analítica

Orientadores:

Doutora Anabela Gomes Boavida

Doutor Killian Paulo Kiernan Lobato

**2014**





## RESUMO

A pesquisa de células solares com melhor eficiência, menor preço, menor tamanho e maior segurança ambiental, fundamenta o estudo de novos materiais semicondutores.

O trabalho em curso, incide sobre as melhores condições de síntese por via eletroquímica de filmes de ZnO nanoestruturado, considerando o seu baixo custo e devido às suas propriedades para aplicação como aceitador de elétrons.

Num substrato de vidro revestido com óxido de estanho dopado com fluor, a partir de um eletrólito de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  e KCl a 70°C, por aplicação de um potencial - 1.0 V vs Ag/AgCl, procedeu-se ao desenvolvimento de nanoestruturas, de ZnO em colunas aproximadamente unidimensionais sobre diferentes *seed-layers*.

A sua síntese ocorreu por eletrodeposição, dadas as características únicas e favoráveis desta técnica seguida pela caracterização através das técnicas de difração de raios-X (XRD) e microscopia eletrónica de varrimento (FEG-SEM).

As nanoestruturas desenvolvidas foram aplicadas em células solares completas para apurar as suas características tais como a eficiência de conversão de energia utilizando um simulador solar.

## **ABSTRACT**

The study of new materials for semiconductors is based on the research of smaller, more efficient and cheaper environment friendly solar cells.

Current work focuses on improving the synthesis conditions recurring to electrochemical films of nanostructured ZnO. They are cheap and can be used as electron receptors.

ZnO nanostructures with columns of quasi-one-dimensional seed-layers were produced in a glass substrate coated with fluoride doped tin oxide by applying a potential of -1.0V vs Ag/AgCl in an  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  and KCl electrolyte bath at 70°C. The synthesis occurred by electro-deposition, given the unique and favorable characteristics of this technique. It was followed by characterization through X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (FEG-SEM).

The resulting nanostructures were applied to solar cells in order to determine power conversion efficiencies under simulated solar irradiation.



## ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO .....	5
2. OBJETIVO DO ESTUDO .....	9
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	13
3.1. <i>Deposição eletroquímica</i> .....	13
3.2. <i>Preparação</i> .....	17
3.3. <i>Voltametria cíclica</i> .....	19
3.4. <i>Formação das Seed-layers de ZnO</i> .....	20
3.5. <i>A Microscopia electrónica de varrimento</i> .....	21
3.6. <i>A difracção de raios -X</i> .....	23
3.7. <i>Montagem e caracterização das células solares sensibilizadas por corante</i> 24	
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS .....	27
4.1. <i>As seed-layers</i> .....	27
4.2. <i>Crescimento dos nanopilares de ZnO</i> .....	41
5. COMPORTAMENTO DOS FOTOÂNODOS BASEADOS EM NANOCOLUNAS DE ZNO NAS CÉLULAS SOLARES DSC .....	57
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	61
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	62
8. ANEXOS .....	66

## Índice de Figuras

Figura 1 – Esquema do princípio de funcionamento das células solares [7][8] .....	7
Figura 2 – Estrutura cristalina do ZnO (wurtzite). A vista de cima mostra a formação hexagonal com parâmetro “a” medindo 3,25 angströms. A vista lateral mostra o parâmetro “c”, ortogonal a “a”, e que mede 5,20 angströms. [10] .....	8
Figura 3– Esquema da montagem para o processo de eletrodeposição .....	15
Figura 4 – Imagem da montagem dos elétrodos para um processo de eletrodeposição. ....	15
Figura 5 - Voltamograma do varrimento catódico a), e anódico b), de um eletrólito de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ a 10mM e KCl a 5mM à temperatura de 70°C.....	19
Figura 6 – Curva característica de uma célula solar sob iluminação. Retirada da Dissertação de Mestrado de Sara Sequeira, 2012, FCUL. ....	24
Figura 7 – Células solares sensibilizadas com corante .....	25
Figura 8 - Transientes da formação da seed-layer de ZnO por: a) aplicação de um potencial de -1,2 V, e b) de -1,3 V durante 30 s.....	28
Figura 9 - Transientes da formação da de ZnO por aplicação de: a) um potencial de -1,4 V e de b) -1,5 V durante 30 s.....	29
Figura 10 - Imagens de microscopia eletrónica de varrimento do substrato de FTO (a)) e de uma seed-layer depositada durante 30 s a um potencial de -1,2V (b)). ....	31
Figura 11 - Espectro de EDS de uma seed-layer depositada durante 30 s a um potencial de -1,2V. ....	32
Figura 12 - Imagem de microscopia eletrónica de varrimento de uma seed-layer depositada durante 30 s ao potencial de -1,3 V. ....	33
Figura 13 - Imagem de microscopia eletrónica de varrimento de uma seed-layer depositada durante 30 s a um potencial -1,4V. ....	34
Figura 14 - Imagem de microscopia eletrónica de varrimento de uma seed-layer depositada durante 30 s a um potencial de -1,5 V.....	35
Figura 15 - Difrátograma de uma seed-layer depositada durante 30 s a um potencial de -1,2 V. ....	36
Figura 16 - transiente da seed-layer a -1,2 V durante 34,5 s.....	37
Figura 17 - transientes da seed-layer a -1,3 V, 1,4 V e 1,5 V durante, respetivamente 19,5 s, 16 s e 15 s.....	38
Figura 18 – Difrátogramas de seed-layers formadas ao potencial de -1,2 V durante 34,5 s e -1,3 V, durante 19,5 s. ....	40
Figura 19 – Espectro de EDS do crescimento das nanocolunas de ZnO sobre uma seed-layer formada a -1,2V. ....	41
Figura 20 - Transientes da electrodeposição correspondente ao crescimento dos pilares de ZnO sobre seed-layers formada a -1,2 V e a -1,3 V durante 30 s. ....	42
Figura 21 - transientes da eletrodeposição correspondente ao crescimento dos pilares de ZnO sobre seed-layers formada a -1,4 V e a -1,5 V durante 30 s. ....	43
Figura 22 - Imagens de microscopia eletrónica de varrimento dos pilares de ZnO desenvolvidos sobre uma seed-layer depositada durante 30 s a um potencial de -1,2V (em cima) e a -1,3 V (em baixo).....	45

Figura 23 - Imagens de microscopia eletrónica de varrimento dos pilares de ZnO desenvolvidos sobre uma <i>seed-layer</i> depositada durante 30 s a um potencial de -1,4 V (em cima) e a -1,5 V (em baixo).....	46
Figura 24 – Deposições ao potencial de 1,0V durante 1 hora, respetivamente sobre <i>seed-layers</i> formadas por aplicação durante 30 segundos dos potenciais -1,2 V, -1,3 V, -1,4 V e -1,5 V.....	47
Figura 25 - Difrátograma de deposição sobre uma <i>seed-layer</i> formada durante 30 s a um potencial de -1,2V .....	48
Figura 26- Difrátograma da deposição de ZnO sobre uma <i>seed-layer</i> formada durante 30 s a um potencial de -1,5 V.....	49
Figura 27 - transientes da eletrodeposição sobre a <i>seed-layer</i> formada a -1,2 V durante 34,5 s e formada a -1,3 V durante 19,5 s, a -1,4 V durante 16 s e a -1,5 V durante 15 s. ....	50
Figura 28 - Imagens por microscopia eletrónica de varrimento do crescimento de ZnO sobre uma <i>seed-layer</i> depositada durante 34,5 s a um potencial de -1,2 V e sobre uma <i>seed-layer</i> depositada durante 19,5 s a um potencial de -1,3 V. ....	52
Figura 29 - Imagens por microscopia eletrónica de varrimento do crescimento de ZnO sobre uma <i>seed-layer</i> depositada durante 16 s a um potencial de -1,4 V e sobre uma <i>seed-layer</i> depositada durante 15 s a um potencial de -1,5 V.....	53
Figura 30 – Difrátogramas das deposições sobre as <i>seed-layers</i> com os tempos ajustados à mesma densidade de carga transportada. ....	54
Figura 31 – Estrutura molecular do corante N-719 (C <sub>58</sub> H <sub>86</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> RuS <sub>2</sub> ) .....	57
Figura 32 - Espectro UV-Vis do corante N-719 (C <sub>58</sub> H <sub>86</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> RuS <sub>2</sub> ) .....	58
Figura 33 - Resposta espectral IPCE (Incidente photon to current efficiency) de duas células formadas a partir de <i>seed-layers</i> a -1,2V e de duas células formadas a partir de <i>seed-layers</i> a -1,3V .....	59
Figura 34 - Resposta de intensidade de corrente para um intervalo de diferenças de potencial.....	59

## Índice de tabelas

Tabela 1 - Parâmetros fixos na electrodeposição do ZnO. ...	<b>Erro! Marcador não definido.</b>
Tabela 2 – Resumo das condições dos ensaios.....	20
Tabela 3 – Comparação da densidade de carga transportada na formação das seed-layers em função do potencial aplicado .....	30
Tabela 4 – Tempos de formação das seed-layers otimizados ao transporte de iguais quantidades de carga .....	37
Tabela 5 – Densidades de carga transportadas aos diferentes potenciais aos respectivos tempos ajustados: 34,5 s, 19,5 s, 16 s e 15 s. ....	39
Tabela 6 – Densidade de carga transportada na deposição sobre as diferentes seed-layers .....	44
Tabela 7 – Densidades de carga na electrodeposição a -1,0 V durante 1 hora em função das seed-layers. ....	51

## Símbolos e abreviaturas

Ag/AgCl	Eléctrodo de referência de prata-cloreto de prata que apresenta um potencial conhecido e constante em relação ao eléctrodo padrão de hidrogénio
DRX	Difracção de Raio-X
DSC	<i>Dye-sensitized solar cells</i> (Células solares sensibilizadas por corante)
$E^0$	Potencial padrão de eléctrodo
$E_c$	Energia da banda de condução
$E_F$	Energia do nível de Fermi
$E_{f,redox}$	Energia do nível de Fermi do par redox
$E_v$	Energia da banda de valência
FEG-SEM	Microscopia electrónica de varrimento por efeito de emissão de campo
FF	Fator de forma
FTO	Óxido de Estanho dopado com Flúor
GaAs	Arseneto de Gálio
I	Intensidade de corrente
$I^-$	Iodeto
$I_2$	Iodo
$I_3^-$	Triiodeto
IPCE	<i>Incident photon to current conversion efficiency</i> (Eficiência quântica externa)
ITO	Óxido de Índio dopado com Estanho
J	Densidade de Corrente
$J_{sc}$	Densidade de curto-circuito
Kapton	poly(4,4'-oxydiphenylene-pyromellitimide)
KCl	Cloreto de potássio
L	Comprimento de difusão
LiI	Iodeto de lítio
Água milipore	Água bidestilada e desionizada
N719	Cis-diisothiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II) bis(tetrabutylammonium)
NiO	Óxido de Níquel
parafilm	Película flexível, semitransparente
Pt	Platina
Q	Carga
RE	Eléctrodo de referência
Ref	Referência
SEM	Scanning electron microscopy (Microscopia electrónica de varrimento)
$SnO_2$	Óxido de Estanho
t	tempo
TCO	<i>Transparent conductive oxide</i> (Óxido condutor transparente)
$TiO_2$	Óxido de Titânio
UV-Vis	Ultravioleta-visível
V	Tensão
$V_{máx}$	Tensão máxima
$V_{oc}$	Tensão em circuito aberto
WE	Eléctrodo de trabalho
ZnO	Óxido de Zinco
$Zn(NO_3)_2$	Nitrato de Zinco
$\eta$	Eficiência



## 1. INTRODUÇÃO

O uso de nanomateriais de óxidos metálicos semicondutores como fotoelétrodos em células solares para produção de eletricidade é uma área de investigação muito relevante e com grandes potencialidades de desenvolvimento. Tal deve-se à elevada versatilidade química e estrutural destes compostos, que lhes conferem propriedades variadas.

A conversão direta de radiação solar em eletricidade consegue-se em materiais semicondutores, como o silício, com quatro eletrões na última camada, a que se juntam átomos de outro elemento (uma impureza), por exemplo fósforo, com cinco eletrões de valência (um livre) ou com três, como o boro (com uma lacuna). No primeiro caso obtém-se um semicondutor tipo-n e no segundo tipo-p. Pelo efeito fotoelétrico (emissão de eletrões por partículas com baixa energia de ionização quando sujeitas a radiação) estabelece-se uma corrente n-p, um fenómeno verificado por Edmond Becquerel em 1839. O melhor rendimento deste processo obtém-se para o silício cristalino e situa-se nos 25% [1].

Uma das maiores centrais fotovoltaicas do mundo está situada na Amareleja, concelho de Moura. Tem uma capacidade instalada de 46 megawatts, representou um investimento de 240 milhões de euros e irá produzir energia elétrica suficiente para 30 mil habitações. Dispõe de 2520 seguidores solares azimutais, equipados com 104 painéis solares cada um. Os seguidores solares azimutais são dispositivos mecânicos que orientam os painéis solares perpendicularmente ao sol, desde a alvorada, a Este, até ao poente, a Oeste, otimizando o seu rendimento [2].

Para fabricar as células solares pode utilizar-se silício mono, poli cristalino ou amorfo, com diferente eficiência, mas de custos ainda elevados [3].

Estas células fotovoltaicas apresentam eficiência de conversão da ordem de 16%. Existem células fotovoltaicas com eficiências de até 28%, com arsenieto de gálio, mas mais caras e com elementos mais tóxicos. Em filmes finos semicondutores, diminuindo custos, são utilizados o telurieto de cádmio e o

Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, também com um acréscimo de metais com impacto ambiental negativo[1] [4].

Uma vez que o sol constitui a principal fonte de onde diariamente nos chegam grandes quantidades de energia, quer a aproveitemos ou não, sendo uma fonte renovável que pode ser aproveitada sem grandes impactos ambientais e sem grandes custos de manutenção, faz todo o sentido otimizar a sua utilização.

As células solares, com base em óxidos metálicos nanoestruturados, sensibilizados com corantes, são promissoras quanto à sua boa relação custo/eficiência e por esse motivo têm vindo a ser objeto de muitos estudos de investigação. Para a avaliação do desempenho destas células fotovoltaicas, quantifica-se o produto do valor da eficiência da transformação em energia elétrica pelo tempo de vida das mesmas em relação aos custos reais de produção, instalação e impacto ambiental [5].

Num semicondutor, para que os eletrões se possam deslocar têm de adquirir energia suficiente para passarem da banda de valência para a banda de condução. Esta energia é designada por hiato (Band gap energy).

As células de Gratzel (células sensibilizadas com um corante) são vulgarmente constituídas a partir da deposição de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) num substrato de vidro coberto com óxido de estanho dopado com fluor (FTO). À superfície das nanoestruturas do óxido é adsorvida uma camada de corante, obtido a partir de e.g um complexo metálico de ruténio. O outro eletrodo, o cátodo, é constituído pelo mesmo substrato de vidro recoberto com FTO recoberto com uma camada de platina que tem o papel de catalisador na célula. Os eletrodos devem ser unidos, e entre eles é depositado um eletrólito, que geralmente é constituído por uma solução de iodo. A célula deve ser selada para que não haja fuga do eletrólito.[6].

A escolha do dióxido de titânio foi devida a ser eficaz, a vantagens fotoquímicas e fotoeletroquímicas, ao baixo custo, à disponibilidade, à não toxicidade e à sua biocompatibilidade [7], [8].

Com O'Regan e Gratzel, em 1991, as células sensibilizadas por um corante que vinham a ser estudadas, viram o seu estudo bastante propagado, com resultados ao nível das pequenas células, de uma eficiência aumentada de 7% para 11,2%. [5]. No desempenho destas células multiplica-se o valor da eficiência de conversão energética pelo seu tempo de vida e faz-se a razão com todos os custos envolvidos [5].

O corante absorve radiação eletromagnética, de frequência no espectro visível, que leva à excitação de eletrões (passam de uma orbital ocupada de maior energia para uma orbital desocupada de menor energia) a ser injetados na banda de condução do óxido semiconductor e transportados ao substrato condutor. Quando os eletrões fluem para o circuito exterior da célula é gerada corrente elétrica. As moléculas de corante são regeneradas por eletrões provenientes do eletrólito de iodo, que é oxidado a tri-iodeto. Por sua vez, os iões tri-iodeto sofrem redução no contra elétrodo (Pt) através do circuito externo (Figura 1) [6]

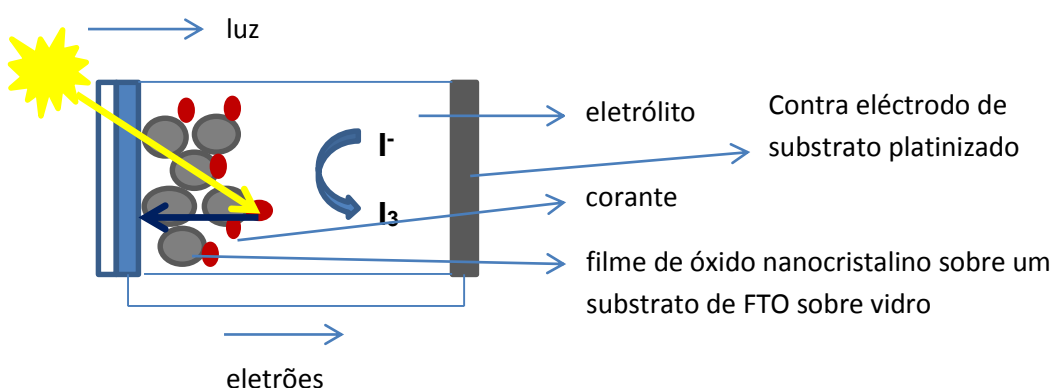


Figura 1 – Esquema do princípio de funcionamento das células solares [7][8]

O filme semiconductor de óxido nanoestruturado, deve ser de tipo-n (com eletrões que vão utilizar a energia absorvida pelas moléculas de corante para passarem à banda de condução). Este filme deve possuir uma área superficial elevada, com um fator de 500  $cm^2/cm^2$  ou superior, para poder ser ocupada pelo máximo de moléculas de corante.

O óxido de zinco (ZnO), um composto semiconductor com um intervalo entre bandas de 3,4 eV (semelhante ao  $TiO_2$ ), com uma estrutura de wurtzite e

parâmetros de rede  $a = 0,325 \text{ nm}$  e  $c = 0,521 \text{ nm}$ , tem sido alvo de investigação pelas suas propriedades e aplicações específicas [9]. O ZnO, com o estudo da sua aplicação em desenvolvimento, apresenta maior mobilidade eletrónica. [9].

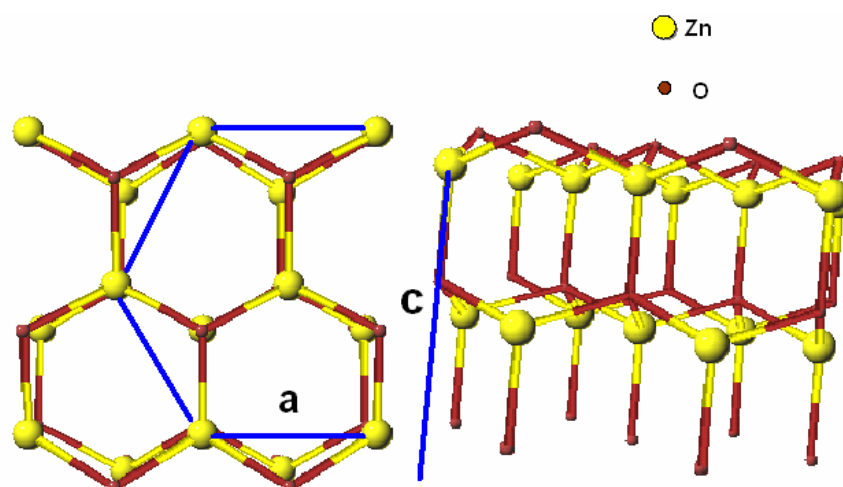


Figura 2 – Estrutura cristalina do ZnO (wurtzite). A vista de cima mostra a formação hexagonal com parâmetro “a” medindo 3,25 angströms. A vista lateral mostra o parâmetro “c”, ortogonal a “a”, e que mede 5,20 angströms. [10]

Por diversas técnicas, deposição por vapor ou evaporação térmica (que ocorre a temperaturas relativamente elevadas entre 500 e 1400 °C com formação de nanoestruturas de diversas morfologias dificilmente controláveis), ou por eletrodeposição, foram desenvolvidas nanoestruturas de ZnO, como nanofios, nano tubos ou nanoanéis e estudadas as suas propriedades, particularmente as elétricas [11].

A eletrodeposição, condicionando a composição e a concentração do banho eletrolítico, a densidade de corrente em função do potencial aplicado à fase de nucleação e à de crescimento, a agitação e a temperatura, vai permitir controlar a morfologia das nanoestruturas de ZnO e diminuir os custos da sua síntese.

Pela aplicação de um potencial externo, com o objetivo de otimizar a síntese de ZnO nanoestruturado para aplicação em células solares sensibilizadas por corante, os estudos em curso têm sido dirigidos à obtenção de filmes finos ( $< 200 \text{ nm}$ ) orientados perpendicularmente à superfície de deposição [12][13].

## 2. OBJETIVO DO ESTUDO

Neste trabalho foi efetuado o estudo da influência das *seed-layers*, ou seja da presença e características de núcleos de crescimento, na morfologia e orientação das nanoestruturas de ZnO resultantes de eletrodeposição.

O crescimento dos cristalitos de ZnO ocorre a partir de uma primeira camada eletrodepositada num substrato condutor de óxido de estanho dopado com fluor (FTO). Esta primeira camada, que obedece a condições energeticamente distintas, na ligação ao substrato, das camadas subsequentes, condiciona pela sua distribuição as características das estruturas de ZnO.

Pretende-se controlar de forma reprodutível o diâmetro e a orientação das colunas nanocristalinas de ZnO, tal como a regularidade da sua distribuição.

O objetivo foi obter nanocristais de estrutura hexagonal compacta (estrutura da wurtzite) com orientação preferencial segundo o plano (002), levando à formação de estruturas mais compridas e de menor diâmetro. As faces perpendiculares a este plano vertical apresentam polaridade (iões  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{O}^{2-}$ ), o que é importante para o efeito da sensibilização com o corante e o desempenho na aplicação em células fotovoltaicas [14].

Os parâmetros fixados, fundamentados em estudos anteriores [15] foram: o potencial de deposição (tendo sempre como referência um elétrodo de Ag/AgCl, saturado de KCl), o tempo de eletrodeposição, a escolha do eletrólito e sua concentração.

A temperatura favorecendo a deposição e considerando que o eletrólito são sais em solução aquosa, foi estabelecida em 70 °C. A escolha do potencial adequado à redução pretendida decorreu de ensaios de voltametria cíclica. Foram testados, nos estudos referidos, os tempos de 60 min, 90 min e 120 min.

Restringindo o tempo a 60 min foram obtidas colunas de menor diâmetro. Também foi ensaiada a presença ou ausência de KCl no eletrólito. A área circular de depósito ( $0,2 \text{ cm}^2$ ) foi determinada pela aplicação nas células solares.

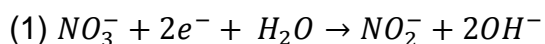
Na Tabela 1, resumem-se os parâmetros fixados.

### PARÂMETROS FIXOS NA ELETRODEPOSIÇÃO DO ZNO

Potencial de crescimento por eletrodeposição do filme nanoestruturado de ZnO	-1,0 V vs. Ag/AgCl
Tempo	1 hora
Temperatura	70 °C
Sais precursores em solução aquosa	[Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] 10mM [KCl] 5mM

Tabela 1

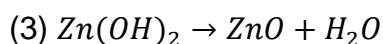
Pela aplicação do potencial negativo de -1,0 V, um fluxo de elétrons fornece elétrons ( $e^-$ ) para a redução do ião  $NO_3^-$  e a formação do ZnO, na interface eletrodo/eletrólito.



Esta redução é catalisada pela adsorção do ião  $Zn^{2+}$  no eletrodo



É no cátodo que se forma  $Zn(OH)_2$ , onde se acumulam os iões hidróxido.



Esta reação de formação do ZnO, de desidratação, é favorecida pela temperatura [16].

Este processo de nucleação de ZnO, está dependente da concentração de  $Zn(NO_3)_2$ , que condiciona a concentração de iões hidróxido.

Concentrações mais elevadas de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  conduzem a estruturas de maior diâmetro e com menores concentrações, as estruturas são de menor diâmetro e melhor definidas, diminuindo também a densidade de cobertura do substrato. [15].

A adição de KCl à solução, aumenta a condutividade do eletrólito e favorece o crescimento hexagonal dos nanopilares de ZnO, segundo plano polar do cristal, plano (0001), também numa concentração otimizada. [16]

O estudo de como os núcleos de ZnO condicionam as características morfológicas e a orientação dos nanopilares, em resultado da aplicação de um dado potencial, sempre em referência a um eletrodo de Ag/AgCl (saturado de KCl), é o objetivo do presente trabalho.





### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Deposição eletroquímica

Uma reação eletroquímica é um processo químico heterogêneo (que envolve uma interface sólido/solução) associado à transferência de cargas para ou de um eletrodo, geralmente um metal ou semicondutor. A transferência de carga pode ser um processo catódico no qual uma espécie é reduzida pela transferência de elétrons do ânodo para o cátodo. Na interface entre o eletrodo de trabalho e o eletrólito, ocorrem reações químicas com deposição de substâncias à superfície do eletrodo [17,18].

A principal reação da deposição eletroquímica de metais M e ligas metálicas sobre um substrato, o eletrodo, envolve a redução dos íons do metal  $M^{n+}$  presentes em solução:  $M^{n+}_{(aq)} + ne^- \leftrightarrow M_{(s)}$ , reação que ocorre na interface eletrodo/eletrólito.[19], [20].

No processo de eletrodeposição utilizado os  $n$  elétrons ( $e^-$ ) são fornecidos ao eletrodo por uma fonte de energia elétrica externa que lhes aplica uma dada diferença de potencial.

O processo de deposição envolve transferência de cargas e transporte de matéria. O transporte de massa no interior do eletrólito pode ocorrer devido a um gradiente de concentração, ou seja, de regiões de maior concentração para regiões de menor concentração, tendendo a anular esse mesmo gradiente. Ao movimento das partículas carregadas que estão sob influência de um campo elétrico externo atribui-se a designação de migração. Se houver agitação ou temperatura elevada é favorecido um processo de convecção com transporte de matéria.

Podem acontecer reações homogêneas entre partículas constituintes do eletrólito (motivo porque é relevante a escolha do mesmo – o sal inerte que impede também reações indesejáveis) e heterogêneas na interface com o eletrodo.

Ocorre ainda um processo de cristalização ou de solubilização de átomos metálicos.

No caso vertente é pretendida a cristalização de ZnO e não de Zn metálico. Além da condutividade e da composição eletrólito, que deve ter presentes elementos que favoreçam a formação de ZnO, também o potencial aplicado vai determinar a espécie depositada pela sua adequação energeticamente favorável ao processo pretendido.

Na cristalização há duas fases a considerar: a nucleação e o crescimento dos núcleos. A nucleação vai exigir maior dispêndio de energia e condicionar o crescimento das subseqüentes camadas depositadas.

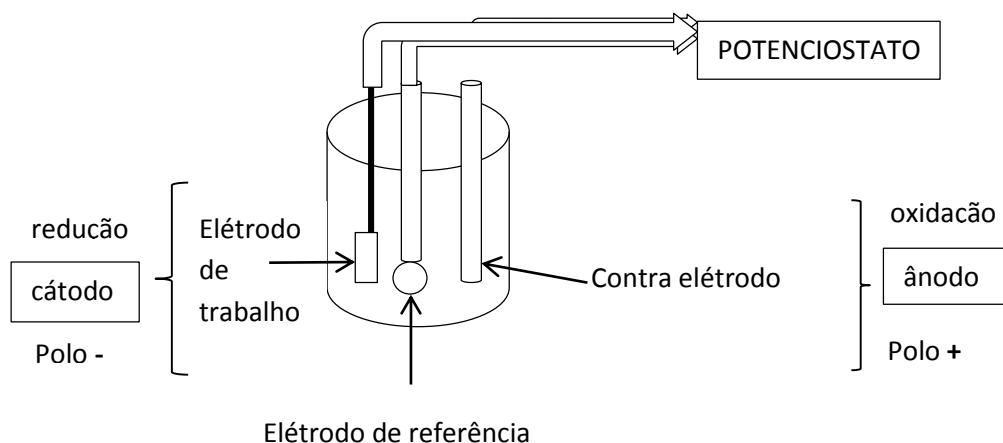
Num processo potenciostático em que a diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo é constante, é necessário acrescentar um eléctrodo de referência, calibrado relativamente ao de hidrogénio e que, neste trabalho, foi sempre o eléctrodo de Ag|AgCl (saturado de KCl). O eléctrodo de trabalho, onde ocorre a redução, é o cátodo. O contraeléctrodo é o ânodo, constituído por um material inerte. O potencial aplicado corresponde à energia fornecida para que ocorra a redução do eletrólito com a sua deposição como espécie neutra.

Controlando o potencial, a corrente que flui é devida a mudanças no estado de oxidação das espécies eletroativas – corrente faradaica.

De acordo com a Lei de Faraday 1 mol de electrões transporta a carga de 96,487 C  $\cong$  96,5 C.

Na Figura 2 o esquema mostra e identifica os eléctrodos durante o processo potenciostático. Na Figura 3 é apresentada uma fotografia dessa montagem.

O equipamento utilizado foi sempre um potenciostato/galvanostato VoltaLab PGZ1 (Radiometer Analytical), com aquisição automática de dados por software VoltaMaster 4. O eléctrodo de referência foi sempre o eléctrodo de Ag|AgCl (saturado KCl).



**Figura 3– Esquema da montagem para o processo de eletrodeposição**

O potencial é aplicado entre o eléctrodo de referência (RE) de  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$ ,  $E^\circ = 0,222\text{V}$  a  $298\text{K}$  e o eléctrodo de trabalho (WE).

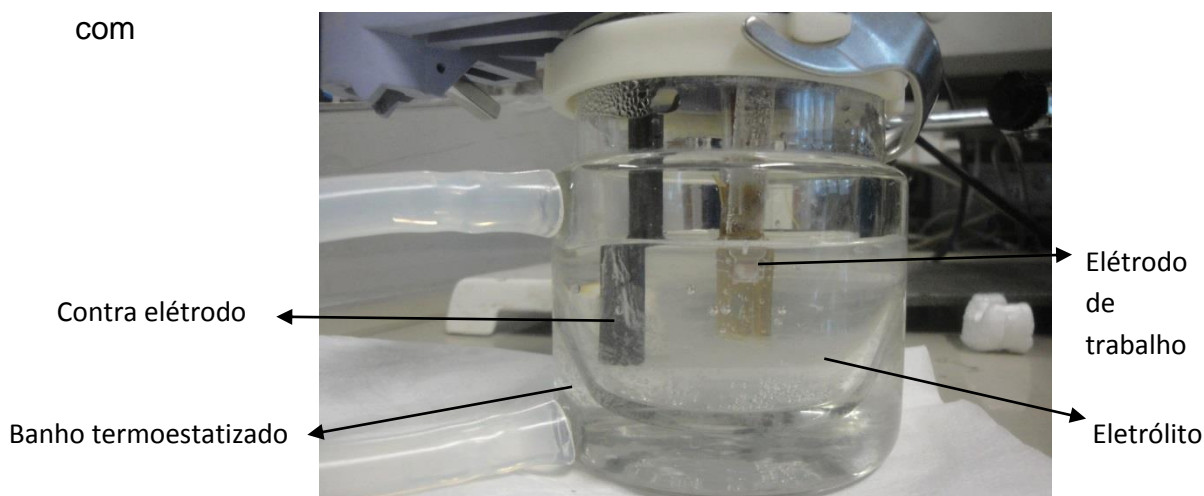
O conhecimento acerca da deposição de uma espécie pode ser obtido por meio da quantidade de carga depositada ou da intensidade de corrente que flui.

$$\text{Carga (Coulomb)} = \text{Intensidade de corrente (A)} \times \text{tempo (s)} = I \times t \Rightarrow t = \frac{Q}{I} \therefore t = \frac{Q}{I} \therefore Q = I \times t$$

$$\text{Carga molar} = 9,65 \times 10^4 \text{ C}^{-1}$$

A caracterização do processo de eletrodeposição do ZnO foi feita através da técnica de cronoamperometria na identificação do processo de formação dos filmes depositados.

com



**Figura 4 – Imagem da montagem dos eletrodos para um processo de eletrodeposição.**

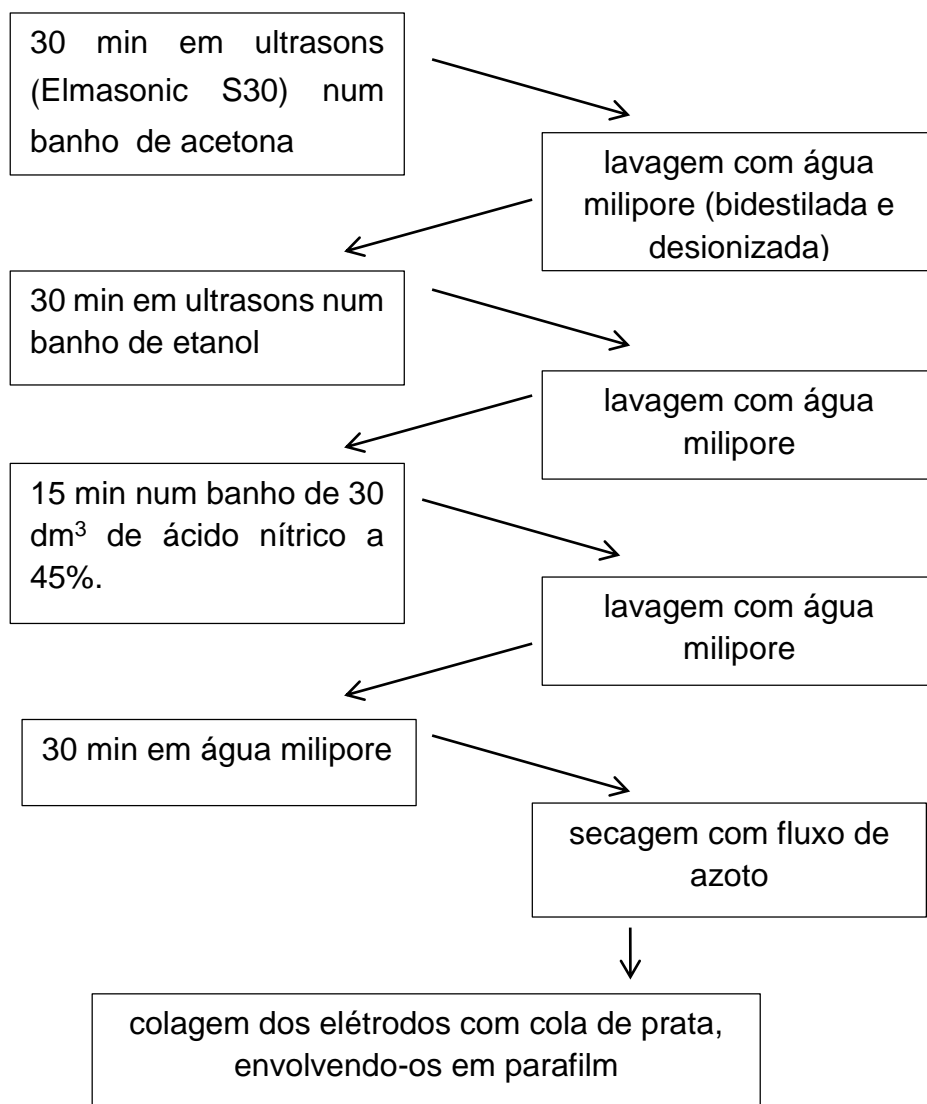
Assim, das reações que ocorrem quando mantemos constante o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, obtém-se uma curva de corrente versus tempo que descreve a evolução do depósito na superfície. Esta curva é conhecida como transiente.

O eletrodo de trabalho onde será depositado o ZnO consiste numa lamela de vidro revestido com óxido de estanho dopado com fluor ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ), designado vulgarmente por FTO (*flouring doped tin oxide*). Este apresenta a boa característica de não alterar a sua resistividade com a temperatura e deve estar livre de impurezas e possuir uma ligação eficiente ao circuito através de um fio condutor de cobre.

Atendendo aos resultados que foram sendo obtidos, a cada nova série de ensaios do estudo realizado, quer a técnica de limpeza quer a de fixação do fio condutor foram sendo otimizadas com melhores práticas para não permitir a existência de impurezas e garantir a condução.

### 3.2. Preparação

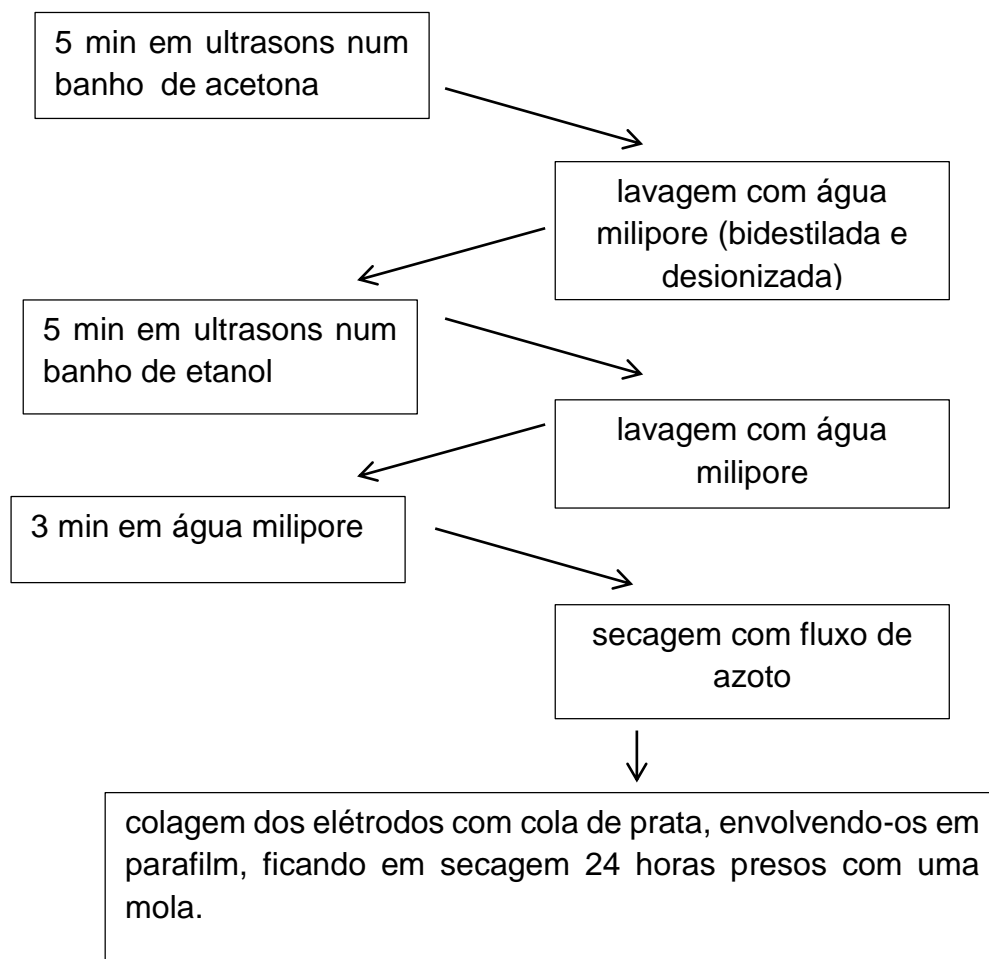
As primeiras deposições ocorreram em substratos de FTO sobre lamelas de vidro que tiveram o pré-tratamento que se descreve:



- Os elétrodos colados permaneciam até ao dia seguinte com um peso (um livro grosso) em cima.
- Antes de utilizado como elétrodo de trabalho, é envolvido em fita isoladora (Kapton tape) à exceção de uma área circular, central, destinada à deposição do ZnO.

Deste procedimento resultaram evidências de impurezas, resíduos de várias origens possíveis.

Foram, então, implementadas novas condições de pré-tratamento, onde se deixou de utilizar ácido nítrico na limpeza de impurezas para evitar o problema da sua remoção efetiva:



Como prática melhorada, de forma a garantir a qualidade do contacto elétrico, toda a limpeza passou a ocorrer sem o recurso a ultra-sons e imediatamente antes do isolamento do elétrodo, este foi passado por acetona, etanol, água milipore e seco em fluxo de azoto.

Na realização das últimas deposições, houve nova otimização do processo. Estes foram passados por acetona, etanol e água milipore. Foi colado o fio condutor ao elétrodo com cola de prata protegendo-o com parafilm. Retirou-se o parafilm, o contacto foi revestido com cola de prata e envolvido em folha de alumínio e colocado na estufa durante quinze minutos a 90°C.

Antes de proceder à deposição voltou a substituir-se o alumínio por parafilm e as lamelas de vidro com o substrato foram devidamente envolvidas em fita isoladora (kepton tape) à exceção de uma área circular com 0,5 cm de diâmetro, central, destinada à deposição do ZnO. Qualquer imprecisão no processo de delimitação da área, altera a *seed-layer* disponível no substrato.

### 3.3. Voltametria cíclica

Foram efetuados ensaios voltamétricos ao sistema substrato de FTO/ solução aquosa de nitrato de zinco, 10mM, e de cloreto de potássio, 5 mM, a 70°C, fazendo ciclos entre 0 e -1,6 V.

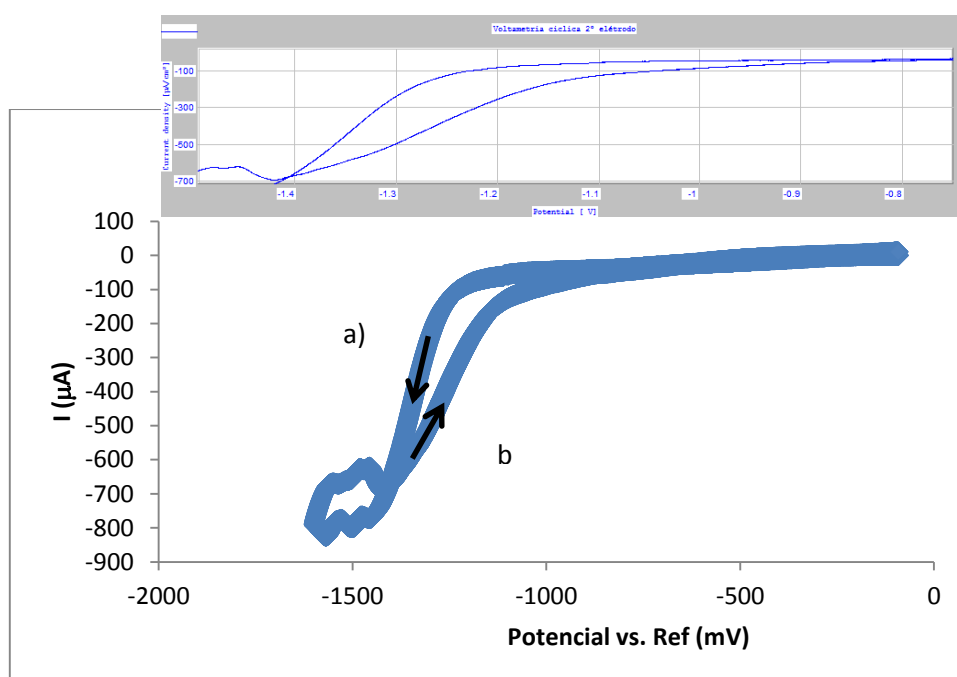


Figura 5 - Voltamograma do varrimento catódico a), e anódico b), de um eletrólito de  $Zn(NO_3)_2$  a 10mM e KCl a 5mM à temperatura de 70°C

Entre os potenciais 0,1 V e -1,6 V, ocorre o varrimento catódico com a redução dos iões  $NO_3^-$  e formação de  $OH^-$ . O favorecimento desta redução, nesta gama de potenciais é sustentado pela literatura [21]. Não é identificado mais nenhum processo de redução e o voltamograma cíclico exclui, nas condições experimentais, a formação de zinco metálico.

No varrimento anódico, não são observados picos que possam evidenciar a deposição de zinco metálico.

### 3.4. Formação das *Seed-layers* de ZnO

Foi efetuado um estudo sistemático de avaliação do processo de nucleação e crescimento da *seed-layer* para controlo do condicionamento das propriedades do filme nanoestruturado de ZnO posteriormente depositado.

Utilizando um substrato de vidro revestido com óxido de estanho dopado com fluor, num eletrólito de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  a 10mM e KCl a 5mM à temperatura de 70°C, por aplicação de um potencial -1.0 V vs Ag/AgCl, durante 60 min, formaram-se nanopilares de ZnO sobre diferentes as *seed-layers*.

Essas *seed-layers* foram preparadas, por aplicação de potenciais -1.2 V, -1,3 V, -1,4 V e -1,5 V vs Ag/AgCl, testando o valor potencial aplicado e também a sua duração.

Na Tabela 2, apresenta-se as condições testadas, tal como a sua sequência, na preparação de diferentes *seed-layers*.

RESUMO DAS CONDIÇÕES DOS ENSAIOS

Primeiros ensaios de preparação das <i>seed-layers</i>	Potenciais aplicados vs. Ref: -1,2 V; -1,3 V; -1,4 V; -1,5 V  Durante 30 s
Preparação das <i>seed-layers</i> , a igual quantidade de carga transportada	Potenciais aplicados vs. Ref: 1,2 V (34,5 s); -1,3V (19,5 s); -1,4V (16 s); -1,5V (15 s)

Tabela 2



No estudo do efeito das *seed-layers* relativamente ao subsequente crescimento dos nanopilares de ZnO, realizaram-se uma série de ensaios com os tempos de nucleação (para cada potencial) ajustados às quantidades de carga médias transportada e às respostas médias de intensidade de corrente para cada potencial aplicado. Então, em ensaios que tiveram como objetivo ser um estudo precursor da otimização dos tempos a iguais quantidades de carga transportada, procedeu-se à formação de *seed-layers* a -1,2 V durante 60 segundos e ao potencial de -1,3 V, durante 34,5 segundos. Inserem-se em anexo os resultados obtidos.

Procedeu-se à caracterização por microscopia eletrónica de varrimento, cuja sigla em inglês, correntemente utilizada, é SEM. Também se recorreu à difração de raios X (DRX).

### **3.5.A Microscopia electrónica de varrimento**

Com o objectivo de observar a microestrutura, densidade e orientação, das nanocolumnas de ZnO, recorrer-se-á microscopia eletrónica de varrimento (SEM) (Analytical JEOL 7001F FEG-SEM (REEQ/711/CTM/2005, ThermoNoran light elements EDS detetor for the Hitachi H8100 TEM (REEQ/293/CTM/2005), usando a voltagem de aceleração 25 kV [21,22].

Louis de Broglie em 1923 apresentou os princípios da mecânica ondulatória estabelecendo a expressão  $\lambda = \frac{h}{mv}$ , que relaciona o comprimento de onda com a massa e velocidade de uma partícula com a constante de Planck (h). A óptica electrónica, surge com Hans Busch (1884-1973), um professor da Universidade de Darmstadt e da Universidade de Jena (professor de Física Aplicada, de 1922 a 1947), que mostrou que as equações usadas nas lentes (de Hamilton) poderiam ser aplicáveis aos eletrões. Foi autor da fundamentação matemática da formação de imagens de um objeto alvo de um feixe de eletrões focado devido a um campo magnético, fundamento da microscopia eletrónica [22].

O microscópio eletrónico de varrimento é capaz de produzir imagens tridimensionais de alta resolução da superfície de uma amostra. Um feixe de electrões é originado num cátodo por efeito termoiónico. É acelerado em direção ao ânodo por uma diferença de potencial, incidindo na amostra a analisar [23].

Da interação elástica dos eletrões com a amostra é possível obter informação sobre o número atómico local. Das interações não elásticas (com perda de energia), há emissão de eletrões secundários, radiação-X ou eletrões de Auger [24], quando a interação se dá com eletrões de camadas internas.

A imagem da morfologia da superfície da amostra resulta da informação veiculada pelos eletrões secundários. A resolução da imagem depende do equipamento e também da amostra. No caso vertente, foram colhidas imagens de regiões centrais da amostra e de zonas na periferia, com ampliações entre 15 e 40000 vezes relativamente ao tamanho real. As imagens apresentadas, tidas como representativas, dizem respeito a áreas no centro das amostras.

Se o material a analisar não fosse condutor deveria ser revestido finamente por um condutor [25].

A espectroscopia de energia dispersiva de raios-X - EDS é uma técnica comumente empregue associada ao SEM. O detetor de EDS contém um cristal combinado de silício e lítio que absorve a energia do raio-X característico por ionização e produz eletrões livres no cristal. Este torna-se condutor e gera corrente elétrica de intensidade proporcional ao raio-X característico do elemento. É possível identificar amostras desconhecidas a partir de softwares dos equipamentos. Além disso, pode ser empregado em análises semi-quantitativas para determinar composições químicas a partir da altura dos picos, comparando-os com um padrão. A Microscopia eletrónica quando acoplada a EDS é uma importante técnica para determinar tamanho e forma de estruturas podendo ainda revelar a composição das partículas.

### **3.6. A difracção de raios -X**

A técnica de difracção de raios-X permite a identificação das fases estruturais presentes nas amostras: depósito de ZnO e substrato, expectável a partir dos resultados da análise de composição química elementar. A difracção de raios-X refere-se à dispersão dos raios-X pelas unidades de um sólido cristalino e aplica-se a materiais inorgânicos sólidos, ou seja, cristalinos – em que as unidades constitutivas estruturais estão dispostas numa configuração geométrica definida. Podem ser iónicos, moleculares, covalentes ou metálicos, usando uma sistematização não completamente ajustável a todos os tipos de substâncias.

Foi utilizado um difractómetro X'Pert Pro com uma ampola de Cu. Procedeu-se ao varrimento das amostras numa gama de  $2\theta$  de 20 a 90°, de passo 0,0170° com o tempo de aquisição por ponto de 29,8 s.

Esta técnica pode ser aplicada no esclarecimento da estrutura cristalina da amostra desconhecida e da sua abundância relativa, partindo dos dados obtidos num difratograma, concretamente, do ângulo  $2\theta$  de difracção e da intensidade dos diversos picos característicos das espécies recorrendo aos valores em bases de dados [26, 27].

### 3.7. Montagem e caracterização das células solares sensibilizadas por corante

Da escolha das amostras, consideradas optimizadas, procedeu-se ao estudo do comportamento dos fotoânodos baseados em nanocolunas de ZnO nas células solares sensibilizadas por corante (DSC).

Uma célula solar, exposta a radiação (luz) perde eletrões por efeito fotoelétrico estabelecendo uma corrente elétrica.

A curva característica de uma célula solar (Figura 5) é caracterizada por um ponto de potência máxima (melhor eficiência) a que correspondem intensidades de corrente e tensão, pela corrente de curto-circuito e pela tensão de circuito aberto.

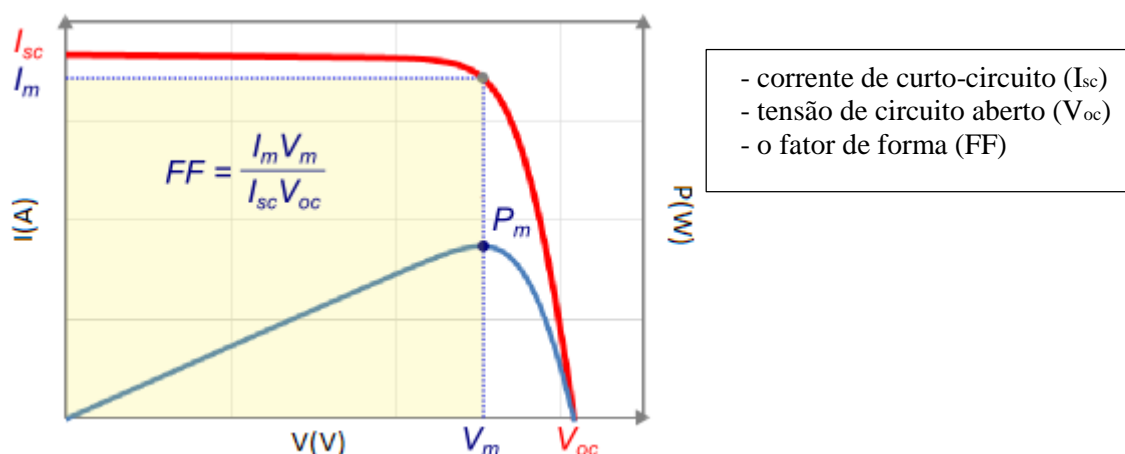
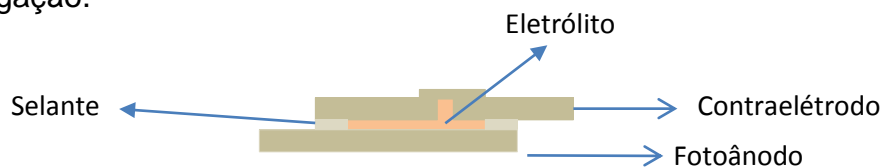


Figura 6 – Curva característica de uma célula solar sob iluminação. Retirada da Dissertação de Mestrado de Sara Sequeira, 2012, FCUL.

É também importante conhecer o comportamento da célula em função da radiação através de gráficos de curva intensidade de corrente versus tensão.

As células foram preparadas com recurso à adsorção do corante N719 ( $C_{58}H_{86}N_8O_8RuS_2$ ), cuja fórmula de estrutura se mostra na figura 31. Para tal estiveram a 450°C na estufa durante 1 hora e também durante uma hora foram ativadas por UV para otimizar a adsorção do corante onde foram mergulhadas pelo menos por duas horas, numa solução etanólica.

O primeiro passo para montagem das células (Figura 6) envolveu a união do fotoânodo com o contraelétrodo. A união foi conseguida com o selante (Meltonix 1170-25, da Solaronix) que foi cortado em retângulos com um furo circular central da mesma área da zona ativa e derretido uniformemente por aquecimento para fazer a ligação.



**Figura 7 – Células solares sensibilizadas com corante**

O eletrólito foi de  $I^-/I_3^-$  introduzido nas células através de uma agulha.



## 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Para avaliar o controlo do processo de nucleação e crescimento das *seed-layers* nas características e consequentes propriedades do filme de ZnO posteriormente depositado nas condições experimentais pré-estabelecidas, foi realizado um estudo sistemático sobre a influência do potencial aplicado e da sua duração. Em anexo, para condições similares de formação de *seed-layers* e para a deposição de ZnO em nanocolunas, apresenta-se a comparação de diversos transientes para que se possa identificar o padrão comum e observar o que pode variar. Também se juntam várias imagens de microscopia eletrónica de varrimento. Assim, a presente análise de resultados, assume coerência nos exemplos escolhidos para destaque, sustentando-se nos repetidos ensaios realizados nas mesmas condições, para verificação de reprodutibilidade.

### 4.1. As *seed-layers*

Por aplicação de um potencial vai ser gerada uma corrente elétrica no processo de redução associado à nucleação e crescimento das nanoestruturas de ZnO. No processo de nucleação, formação da *seed-layer*, o potencial aplicado vai corresponder à energia necessária para a formação da espécie e à sua ligação ao substrato. Este potencial e o tempo em que é aplicado condicionam a distribuição dos núcleos e a sua dimensão. Idealmente o substrato terá características homogéneas.

O início do processo de crescimento do filme é acompanhado de um aumento brusco da corrente até um valor máximo, onde o processo de nucleação foi estabelecido. Depois o processo estabiliza e a corrente lentamente assume valores menores que o valor máximo, sendo condicionado pela difusão das espécies no crescimento do filme, da sua mobilidade dependente das suas concentrações e do potencial aplicado. [18] [19]

A informação sobre o processo resulta da observação da maneira como ocorre a variação e a intensidade da corrente ao longo do tempo.

Os resultados escolhidos referem-se a condições experimentais otimizadas quanto à sua técnica (limpeza dos substratos e preparação dos elétrodos). Na

primeira série de ensaios os diferentes potenciais foram aplicados durante trinta segundos [15].

Apresentam-se nas figuras 8 e 9 os transientes respectivos.

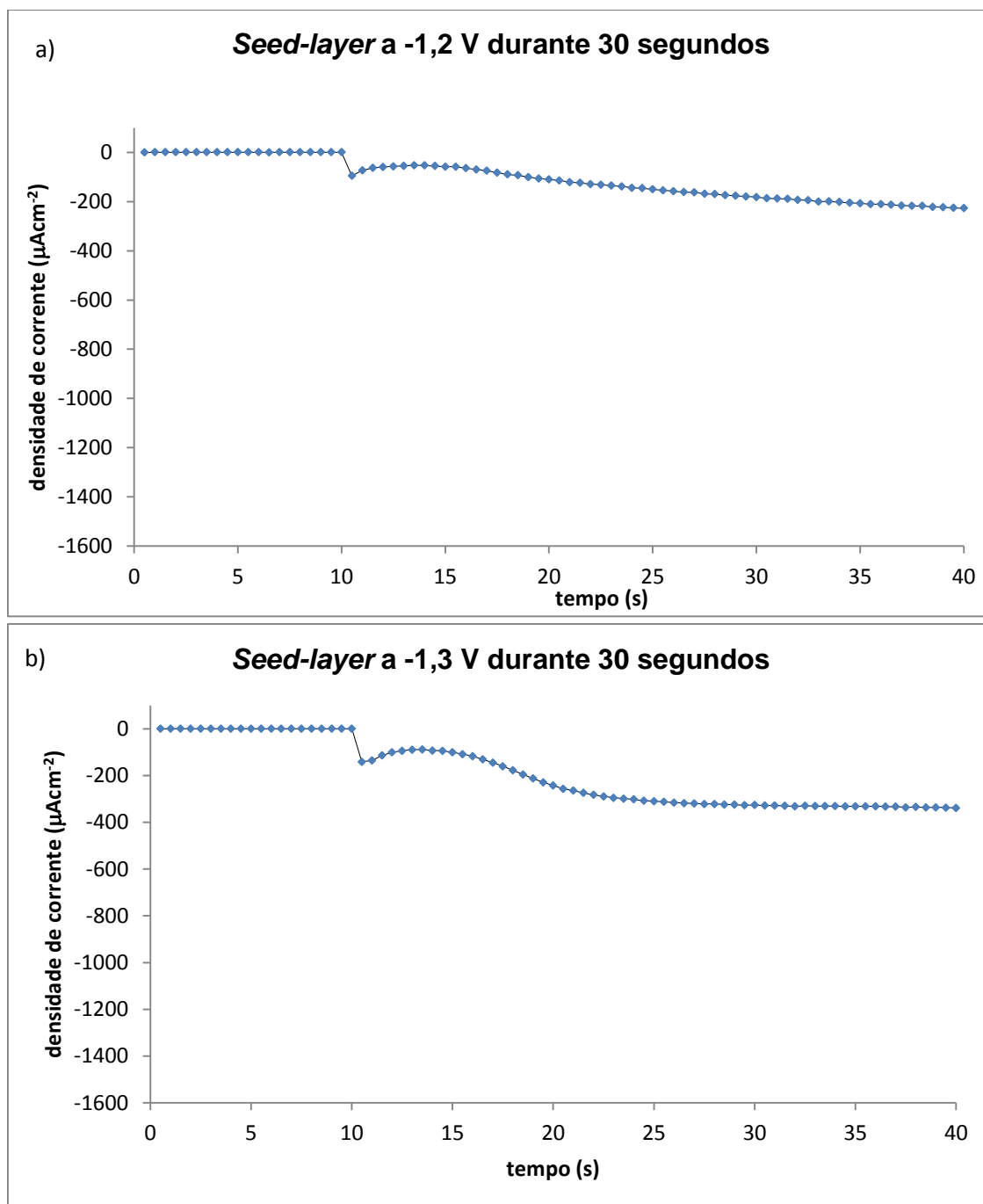


Figura 8 - Transientes da formação da seed-layer de ZnO por: a) aplicação de um potencial de -1,2 V, e b) de -1,3 V durante 30 s.



Na formação da *seed-layer* a -1,2 V (Figura 7 a)) a densidade de corrente diminui após a aplicação do potencial ( $t \approx 10$  s) mas volta a aumentar de forma gradual, continuando a ocorrer o processo de nucleação.

Quanto à *seed-layer* formada a -1,3V, observa-se após uma pequena diminuição da densidade de corrente, que a mesma volta a aumentar de forma mais acentuada relativamente ao gráfico da Figura 7 a). Pode inferir-se uma maior extensão da nucleação.

Continuando a observar os transientes na Figura 9:

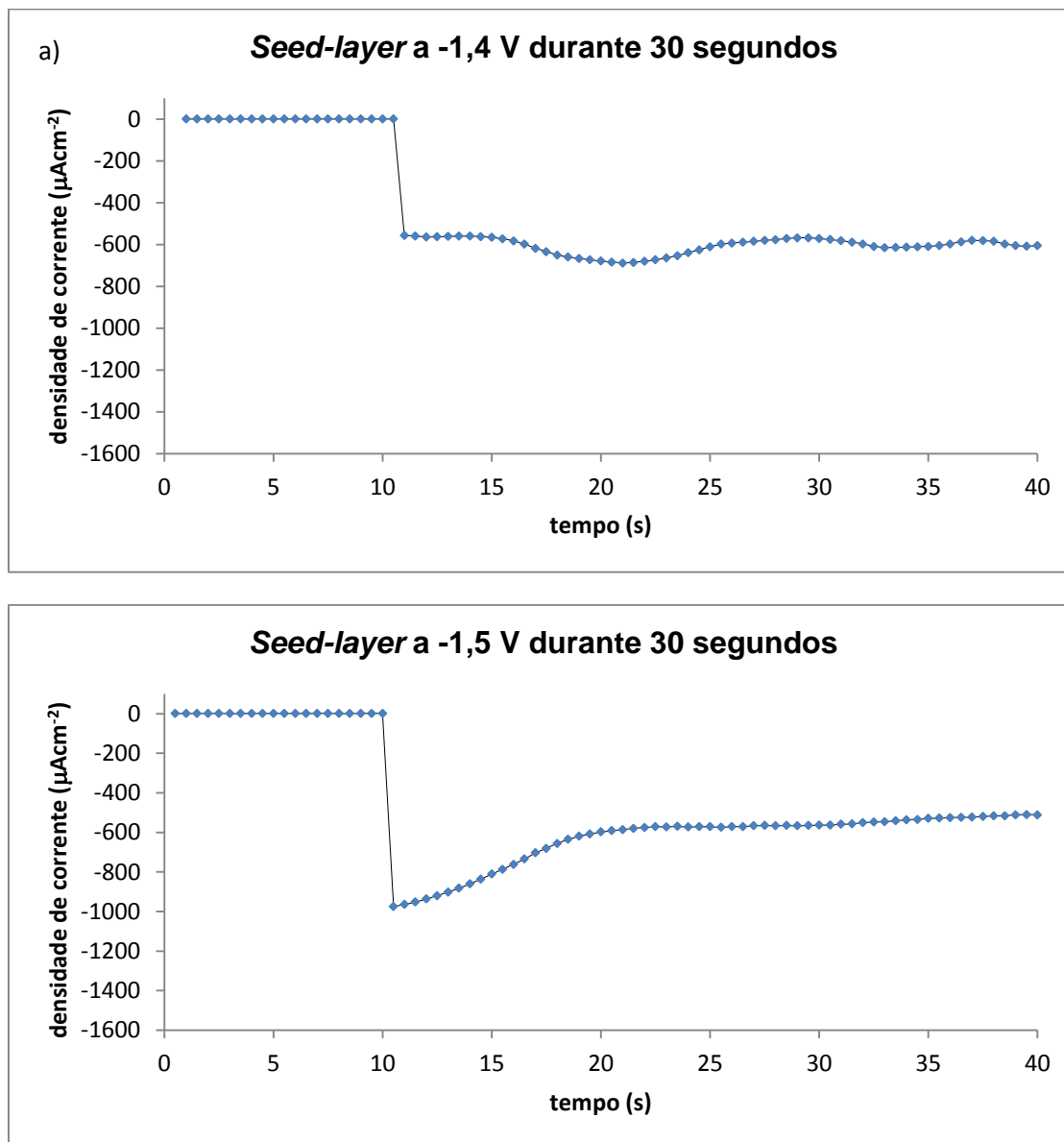


Figura 9 - Transientes da formação da de ZnO por aplicação de: a) um potencial de -1,4 V e de b) -1,5 V durante 30 s.

Analisando o transiente referente à aplicação do potencial -1,4 V, observa-se que a densidade de corrente obtida é cerca de uma dezena e meia de vezes superior à resposta nas primeiras *seed-layers*. Conclui-se pela muito maior extensão da formação dos núcleos. A forma da curva, oscilante entre os mesmos valores, traduz que a energia envolvida continua a dizer respeito a uma fase que ocorre na interface com o substrato, com o aumento do diâmetro dos núcleos [29].

No transiente relativo à aplicação de um potencial de -1,5 V, há um pico de corrente muito superior a qualquer uma das situações atrás observadas. Conclui-se acerca da muito maior extensão da nucleação e, pela forma da curva, o início do crescimento desses núcleos.

Na Tabela 3, verifica-se que a densidade de carga transportada, a que também corresponde um aumento de massa depositada, aumenta com o potencial aplicado. É possível distinguir claramente os resultados quando aplicado um potencial de 1,2 V ou 1,3 V relativamente aos potenciais de -1,4 V e -1,5 V.

#### COMPARAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA TRANSPORTADA NA FORMAÇÃO DAS SEED-LAYERS EM FUNÇÃO DO POTENCIAL APLICADO

Potencial aplicado na formação da seed-layer durante 30s (V)	Densidade de carga (mC/cm <sup>2</sup> )
-1,2	- 4.257
-1,3	-7.659
-1,4	-18.02
-1,5	-18.82

**Tabela 3**

Através da microscopia eletrônica de varrimento é possível visualizar a morfologia das amostras obtidas. Pelo difratograma identifica-se quimicamente a espécie presente e a sua natureza cristalina.

Começando pelos potenciais menos negativos aplicados, aos transientes analisados associa-se a análise feita através das técnicas referidas.

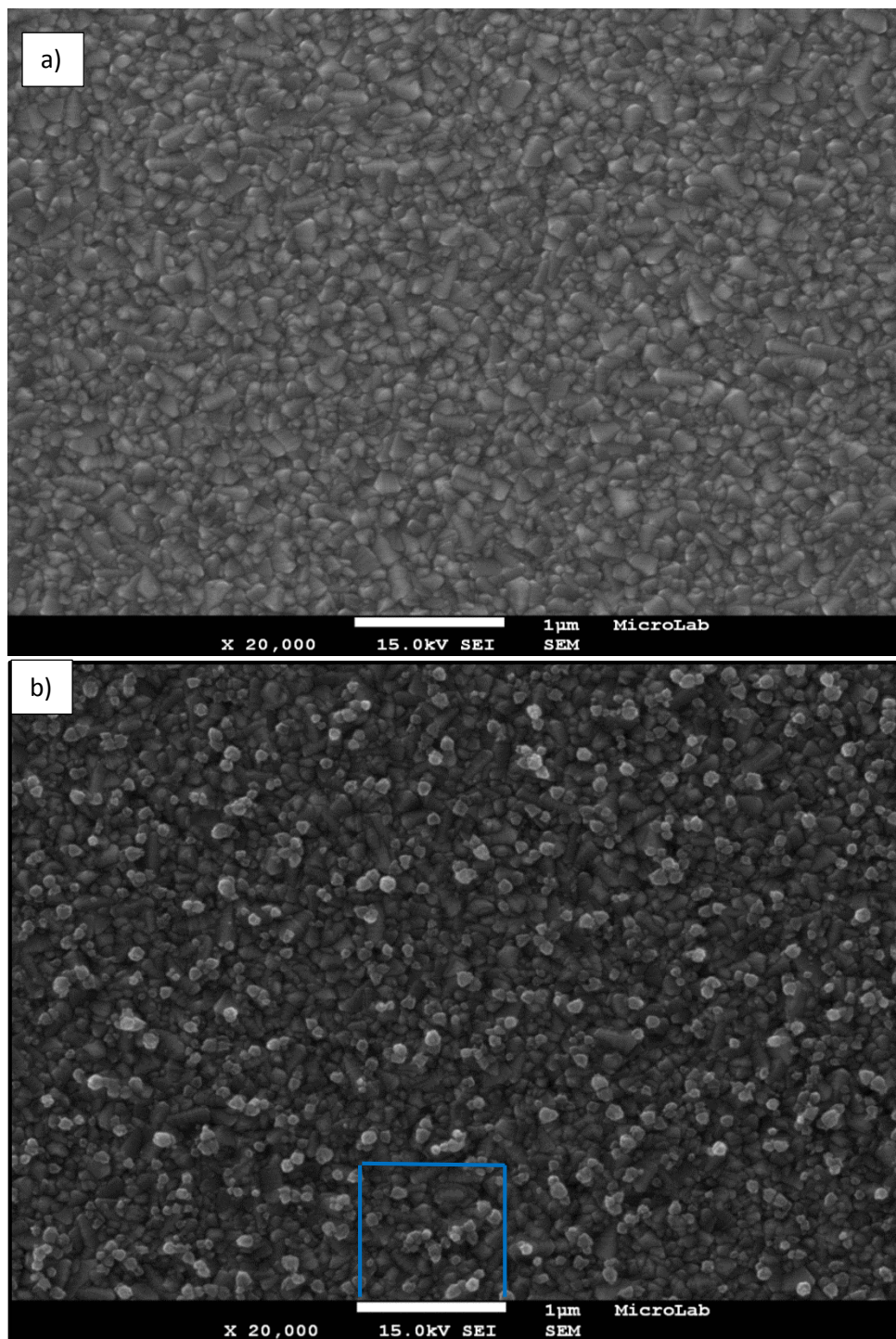
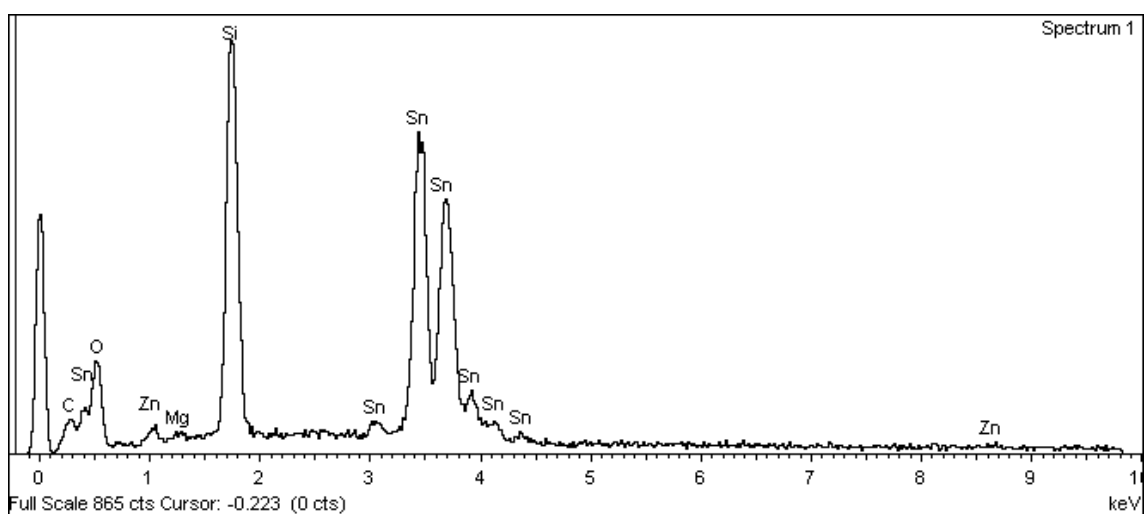


Figura 10 - Imagens de microscopia eletrônica de varrimento do substrato de FTO (a) e de uma seed-layer depositada durante 30 s a um potencial de -1,2V (b)).

Nas imagens apresentadas na Figura 10, podem ser observados núcleos bem individualizados de ZnO, em forma de grãos de arroz, com uma distribuição aproximada de 10 núcleos por  $\mu\text{m}^2$ , comparando com o substrato de vidro coberto com FTO.

Pela espectroscopia de EDS (Figura 11) é possível confirmar a presença do elemento zinco na *seed-layer* e também dos elementos presentes no substrato (Sn e também O), além dos presentes no vidro.



**Figura 11 - Espectro de EDS de uma *seed-layer* depositada durante 30 s a um potencial de -1,2V.**

Na Figura 12 prossegue-se a observação morfológica de uma *seed-layer* a -1,3V. Nas Figuras 13 e 14 podem ver-se imagens dos núcleos formados aos potenciais de -1,4 e -1,5 V, respetivamente.

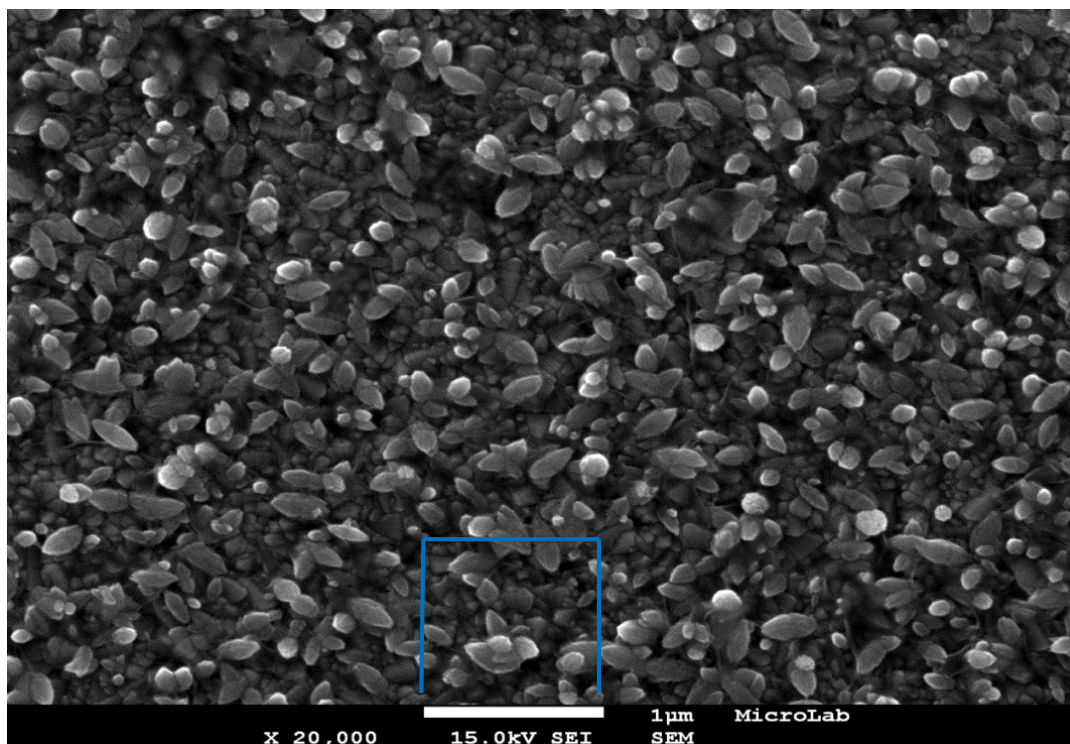


Figura 12 - Imagem de microscopia eletrônica de varrimento de uma *seed-layer* depositada durante 30 s ao potencial de -1,3 V.

A densidade da *seed-layer* observada na Figura 12 não é diferente das condições de -1,2 V mas vê-se alguma sobreposição de núcleos, onde a forma do grão tipo bago de arroz é mais notória.

Comparando, na Figura 13, com a morfologia de uma *seed-layer* formada ao potencial de -1,4 V.



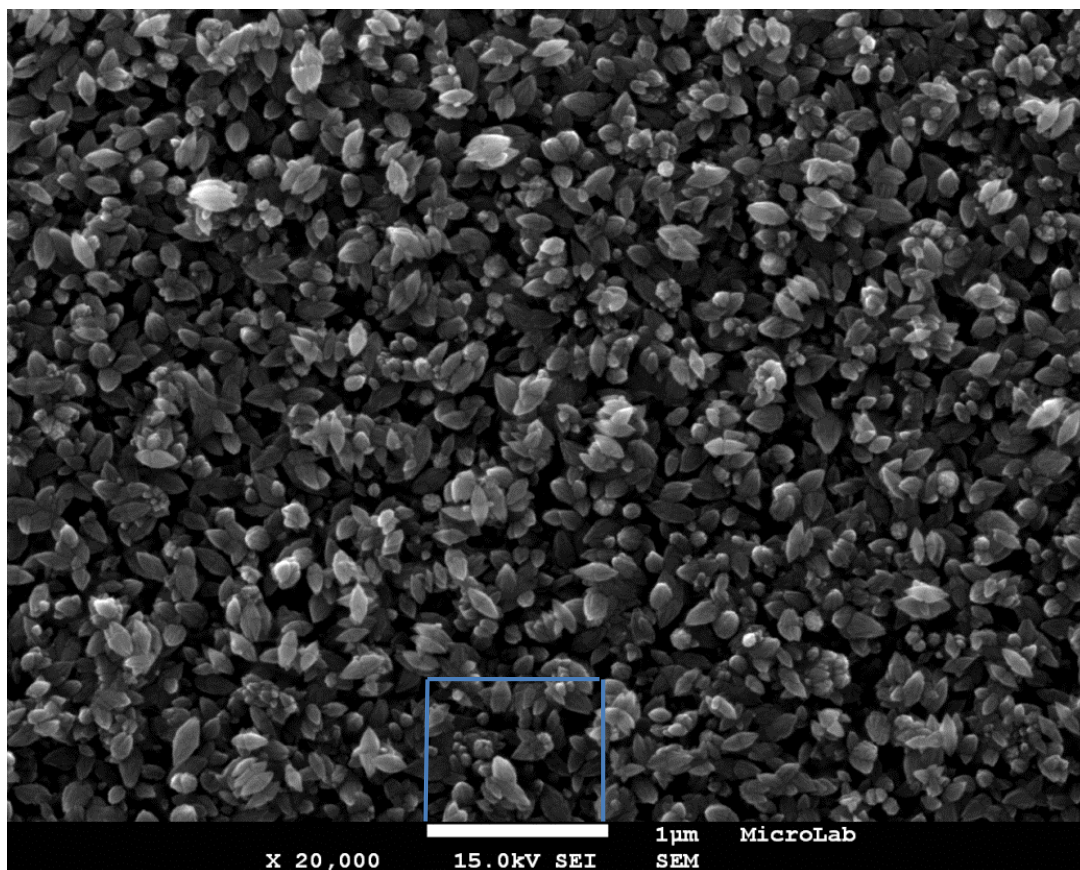


Figura 13 - Imagem de microscopia eletrônica de varrimento de uma *seed-layer* depositada durante 30 s a um potencial -1,4V.

Pode observar-se um preenchimento de cerca de 10 núcleos por  $\mu\text{m}^2$ .

Esta *seed-layer*, a -1,4 V, distingue-se qualitativamente das anteriores obtidas aos potenciais -1,2 e -1,3 V, por ser possível observar muitos núcleos juntos e mesmo sobrepostos em arranjos diversos.

Finalmente, na Figura 14, temos a *seed-layer* para cuja formação foi despendida mais energia.

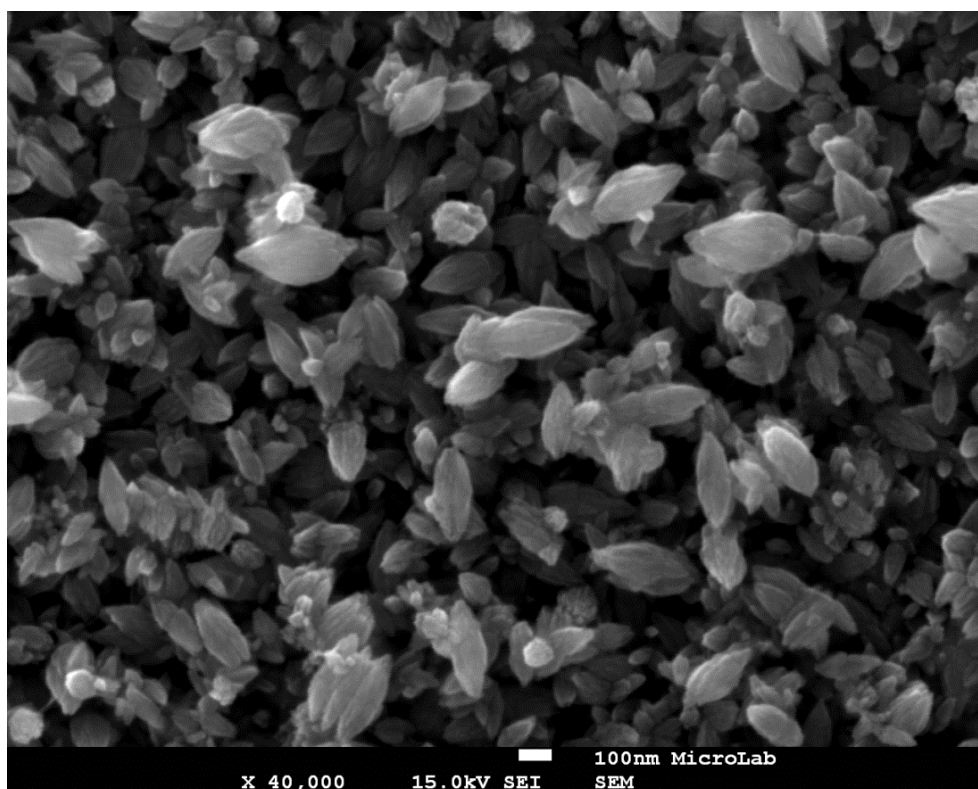
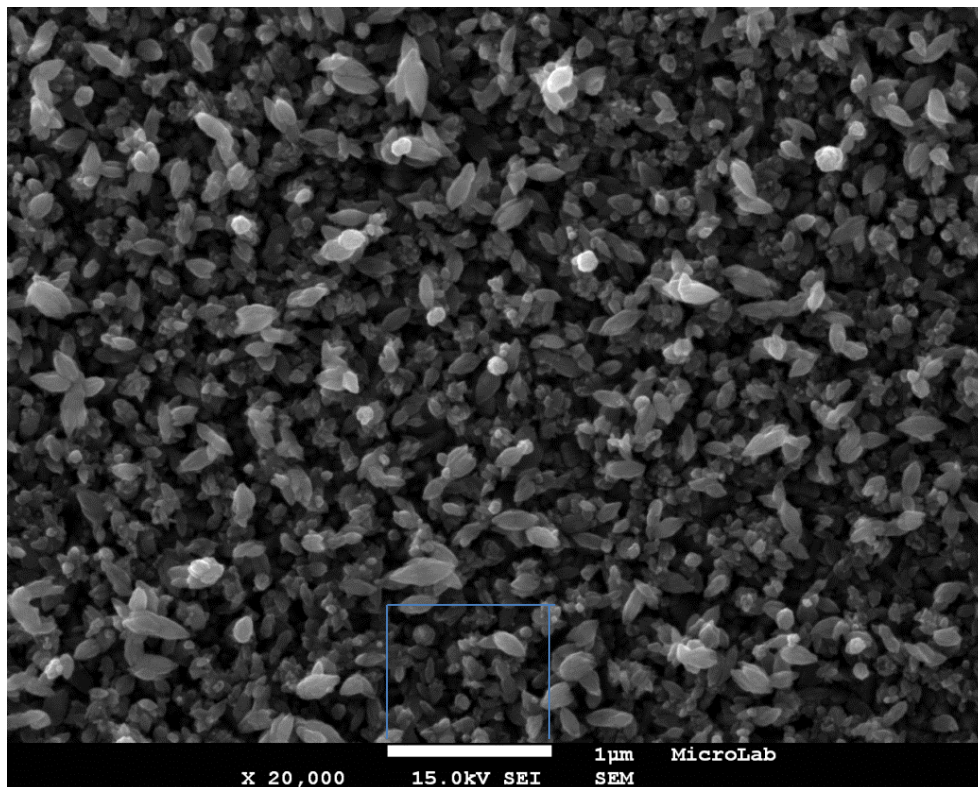


Figura 14 - Imagem de microscopia eletrônica de varrimento de uma *seed-layer* depositada durante 30 s a um potencial de -1,5 V.

Na Figura 14 pode observar-se um preenchimento de cerca de 12 núcleos por  $\mu\text{m}^2$ .

Há muitos núcleos em sobreposição ou em coalescência, a relacionar com a morfologia das nanocolunas de ZnO formadas por eletrodeposição nesta *seed-layer*.

Por difração de raios-X (Figura 15) nem sempre há confirmação da presença de ZnO nas *seed-layers*. Foi colocada a hipótese da pequena intensidade dos seus picos característicos face à grande superfície coberta por óxido de estanho dopado com fluor (FTO). Esta hipótese virá a ser confirmada quando a nucleação for efetuada em toda essa superfície e não apenas numa pequena área central e circular, com cerca de meio centímetro de diâmetro.

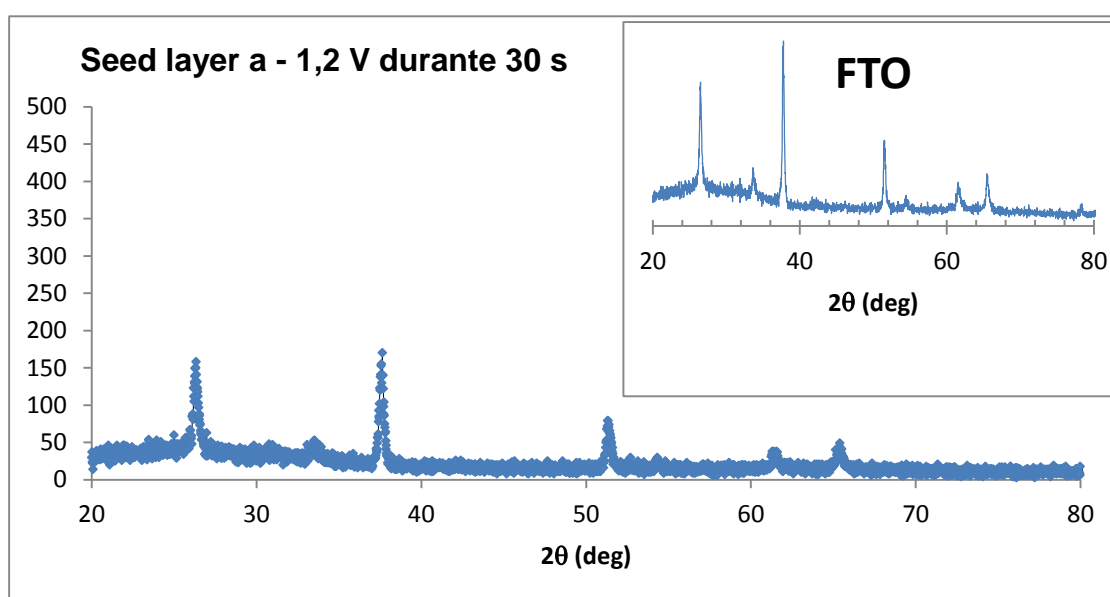


Figura 15 - Difratoograma de uma *seed-layer* depositada durante 30 s a um potencial de -1,2 V.

Tendo por referência a análise dos cronoamperogramas realizados, e fazendo cálculos usando a expressão

$$t = \frac{Q}{I},$$

Realizaram-se novos ensaios. Nestes, para cada potencial, ajustou-se o tempo de nucleação de forma a corresponderem quantidades de carga transportada comuns, conforme é sintetizado na tabela 4.



# TEMPOS DE FORMAÇÃO DAS SEED-LAYERS OTIMIZADOS AO TRANSPORTE DE IGUAIS QUANTIDADES DE CARGA

Potencial aplicado (V vs. Ref)	Tempo de formação da <i>seed-layer</i> (s)
-1,2	34,5
-1,3	19,5
-1,4	16
-1,5	15

Tabela 4

Repetindo o processo de apresentação e discussão dos resultados, começa-se pelo potencial menos negativo, com menos energia disponibilizada ao processo, afetando a velocidade da carga transportada (Figuras 16 e 17).

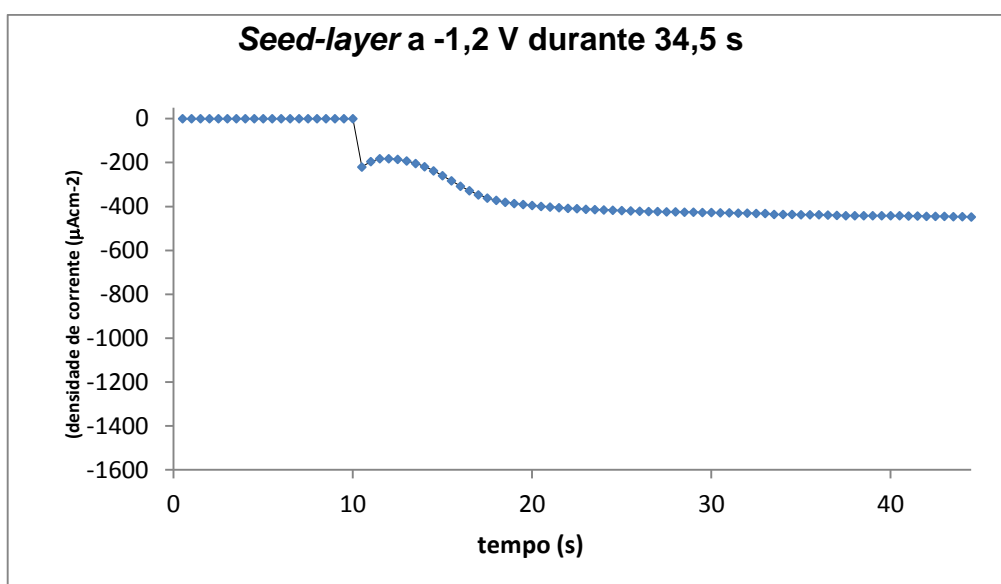


Figura 16 - transiente da *seed-layer* a -1,2 V durante 34,5 s.

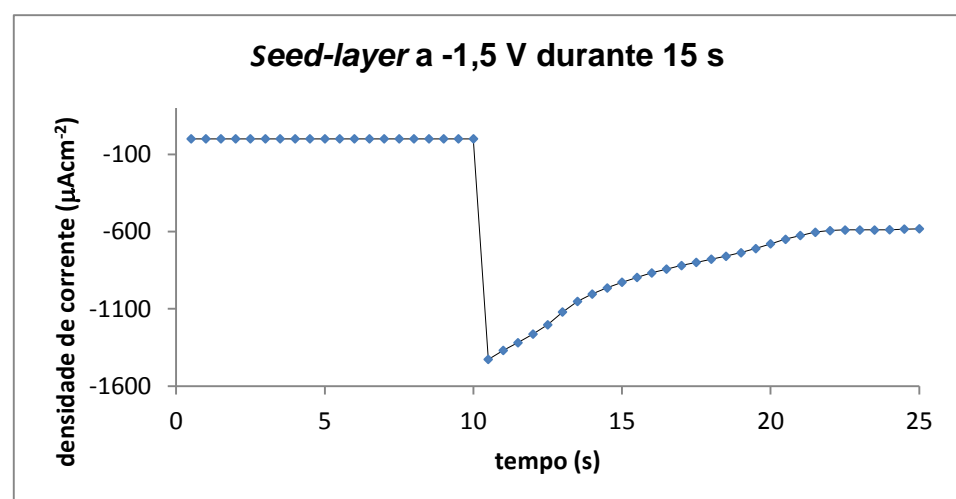
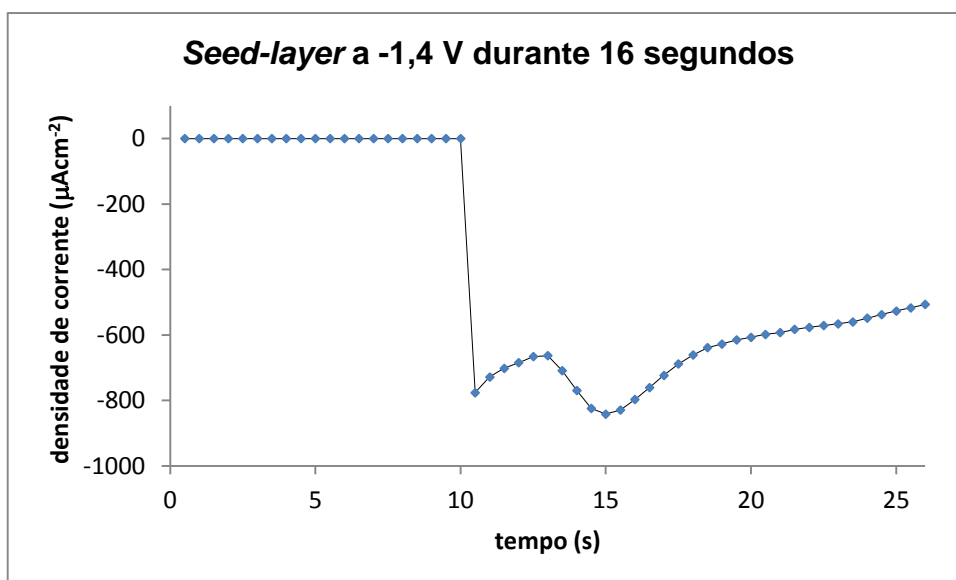
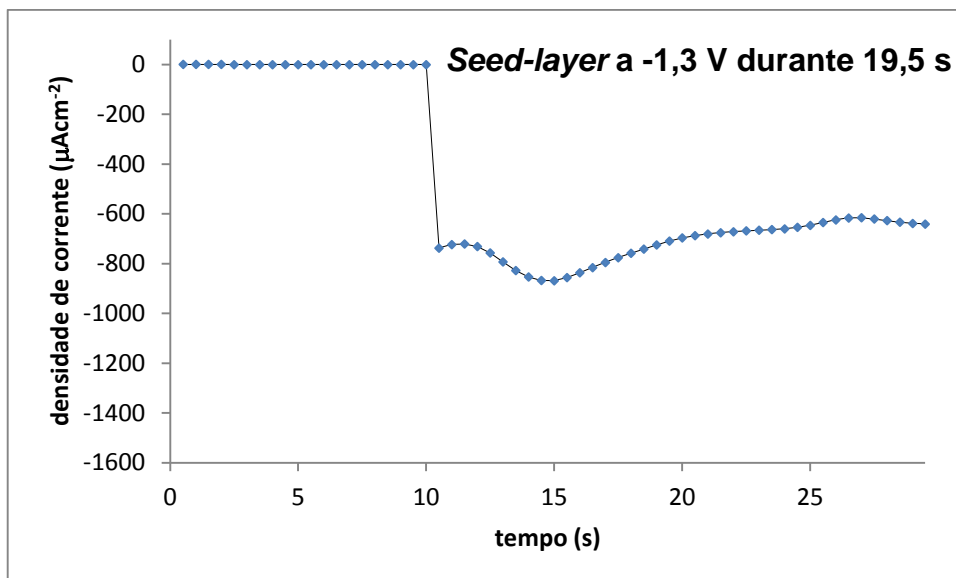


Figura 17 - transientes da seed-layer a -1,3 V, 1,4 V e 1,5 V durante, respetivamente 19,5 s, 16 s e 15 s

Analisando a forma do primeiro transiente os valores de densidade de intensidade de corrente, o processo refere-se à formação de núcleos.

Ao potencial de -1,3 V, considerando a forma do cronoamperograma e o valor de densidade de carga, também se evidencia que o processo é mais rápido, começando a haver sobreposição de camadas.

Há muito mais energia envolvida, maior rapidez, quando os potenciais aplicados são -1,4 V e -1,5 V, e a resposta de corrente reflete esse facto. É possível fazer uma interpretação similar nestes potenciais em que além da formação de núcleos, já há crescimento dos mesmos.

A tabela 5 mostra a mesma ordem de grandezas das densidades de carga transportada.

**DENSIDADES DE CARGA TRANSPORTADAS AOS DIFERENTES POTENCIAIS AOS RESPECTIVOS TEMPOS AJUSTADOS: 34,5 s, 19,5 s, 16 s E 15 s.**

Potencial aplicado na formação da seed-layer	Densidade de carga (mC/cm <sup>2</sup> )
-1,2	-13.22
-1,3	-13.79
-1,4	-10.36
-1,5	-12.61

**Tabela 5**

Os difratogramas da figura 18 são relativos aos substratos completamente cobertos pela *seed-layer* formada a -1,2 V e formada a -1,3 V. Confirma a presença de ZnO, através da observação dos planos característicos da wurtzite.

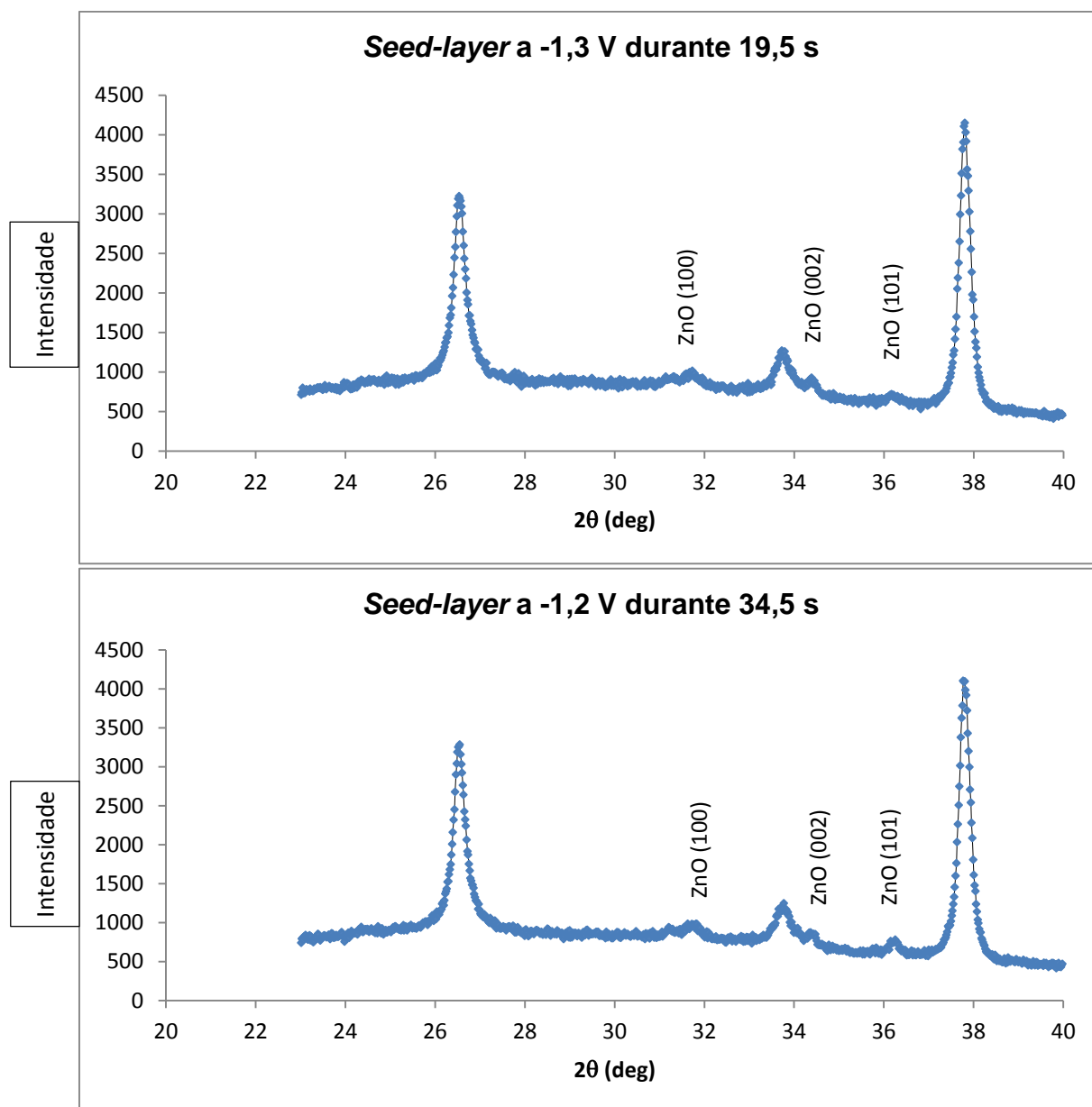


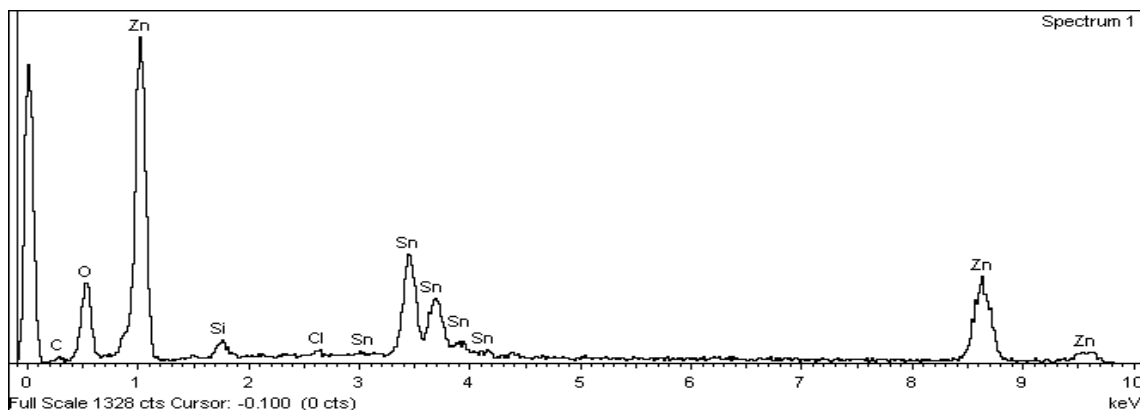
Figura 18 – Difrátogramas de *seed-layers* formadas ao potencial de -1,2 V durante 34,5 s e -1,3 V, durante 19,5 s.

#### 4.2. Crescimento dos nanopilares de ZnO

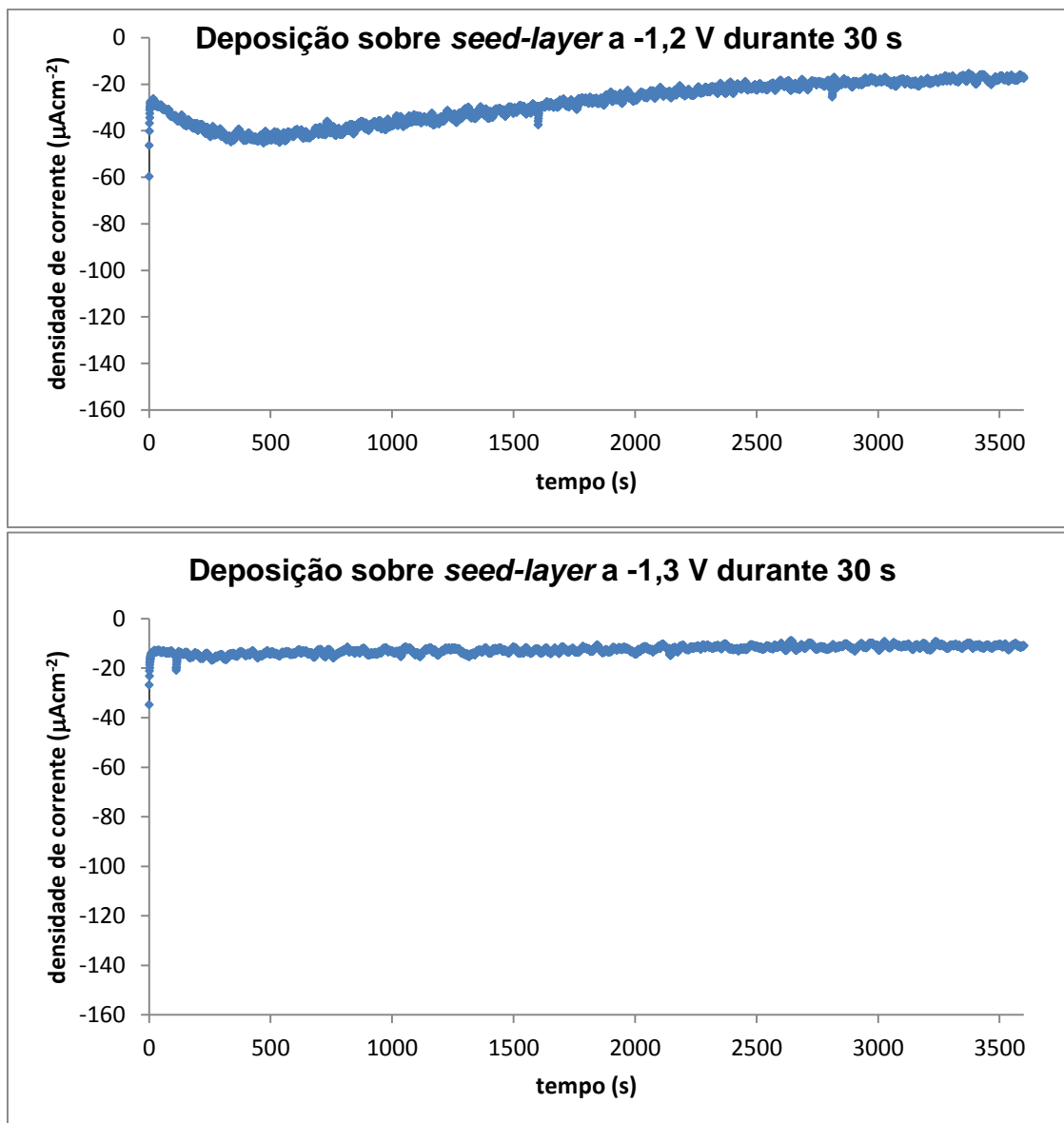
Os transientes que se seguem traduzem o crescimento preferencialmente axial das nanoestruturas de ZnO, no tempo de uma hora, sobre *seed-layers* formadas, aos potenciais em estudo, durante trinta segundos.

Nesta série de ensaios há que ter em conta que a *seed-layer* foi sujeita a difracção de raios-X e a microscopia electrónica, limpa e depois foi circunscrita a área para a electrodeposição do ZnO sobre a *seed-layer*. Quando a densidade de carga é de inferior ao valor expectável, a explicação mais plausível é ter sido coberta pela película isoladora, uma parte da *seed-layer* formada.

Na Figura 19, pela espectroscopia de EDS (é possível confirmar a presença do elemento zinco sobre a *seed-layer* a -1,2 V e também dos elementos presentes no substrato. Na Figura 19 observam-se os transientes relativos a deposições sobre *seed-layers* a -1,2 V e -1,3 V.



**Figura 19 – Espectro de EDS do crescimento das nanocolunas de ZnO sobre uma *seed-layer* formada a -1,2V.**



**Figura 20 - Transientes da electrodeposição correspondente ao crescimento dos pilares de ZnO sobre *seed-layers* formada a -1,2 V e a -1,3 V durante 30 s.**

Os transientes da eletrodeposição sobre as *seed-layers* para as quais foi disponibilizada mais energia são mostrados na Figura 21.

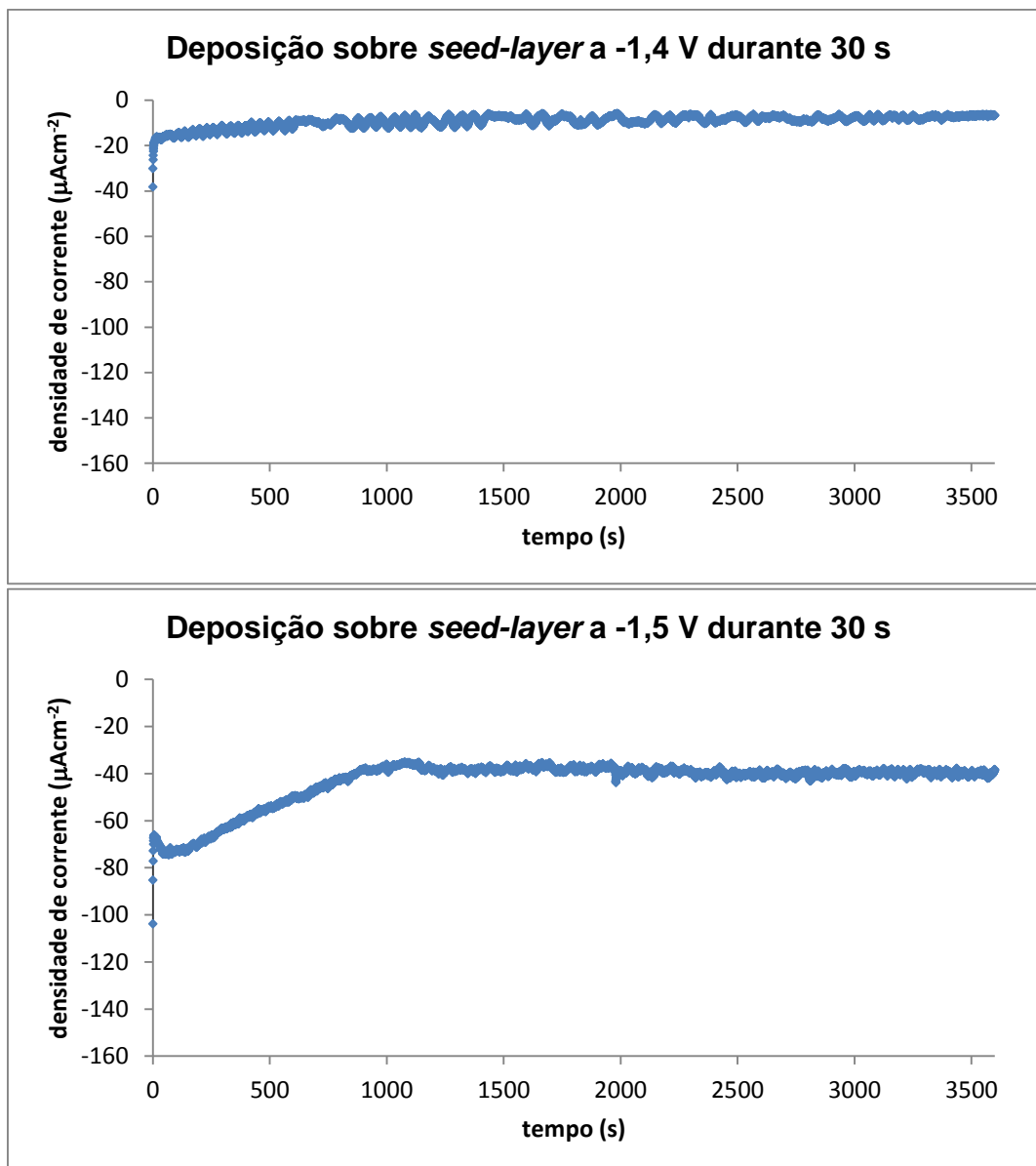


Figura 21 - transientes da eletrodeposição correspondente ao crescimento dos pilares de ZnO sobre *seed-layers* formada a -1,4 V e a -1,5 V durante 30 s.

É possível constatar, valores de densidade de intensidade de corrente muito inferiores aquando da formação das *seed-layers*. A manutenção aproximadamente constante desse valor traduz uma repetição do processo de empacotamento das unidades estruturais do ZnO, ou seja o seu crescimento preferencialmente axial.

Na Tabela 6, é feito o resumo dos resultados comparando as quantidades de carga transportada quantidade por unidade de tempo e de área superficial.

Com um maior número de núcleos em crescimento, também nas correspondentes fases de crescimento dos pilares, as quantidades relativas de cargas transportadas deveriam mostrar a mesma relação.

Tal não se verifica, plausivelmente pela operação experimental de voltar a delimitar a área de deposição, ou seja, nesta série de ensaios foi depositada a seed-layer e a mesma foi sujeita a análise por difração de raios X e microscopia eletrónica de varrimento. Os elétrodos voltaram a ser preparados para o crescimento das nanocolunas de ZnO sobre essas seed-layers.

#### DENSIDADE DE CARGA TRANSPORTADA NA DEPOSIÇÃO SOBRE AS DIFERENTES SEED-LAYERS

Potencial aplicado na formação da seed-layer durante 30s (V vs. Ag/AgCl)	Densidade de carga (mC/cm <sup>2</sup> )
-1,2	-101.9
-1,3	-45.02
-1,4	-32.95
-1,5	-156.6

Tabela 6

Prossegue-se com a análise das imagens obtidas por microscopia eletrónica, onde se pode ver a morfologia hexagonal dos pilares que cresceram a partir das diferentes *seed-layers*.

Nas Figuras 22 e 23, podem observar-se os nanopilares, que importa distinguir quanto à orientação e ao diâmetro.

À pressão normal e temperatura ambiente o ZnO cristaliza com a estrutura hexagonal do tipo wurtzite [24]. As nanocolunas de forma hexagonal, na Figura



22, estão individualizada na sua maioria, com uma orientação preferencialmente vertical e com um diâmetro aproximado de 220 nm. É possível, ainda que com um simples mas efetivo, concluir acerca da densidade de preenchimento que existem cerca de 7 nanocolunas por  $\mu\text{m}^2$ .

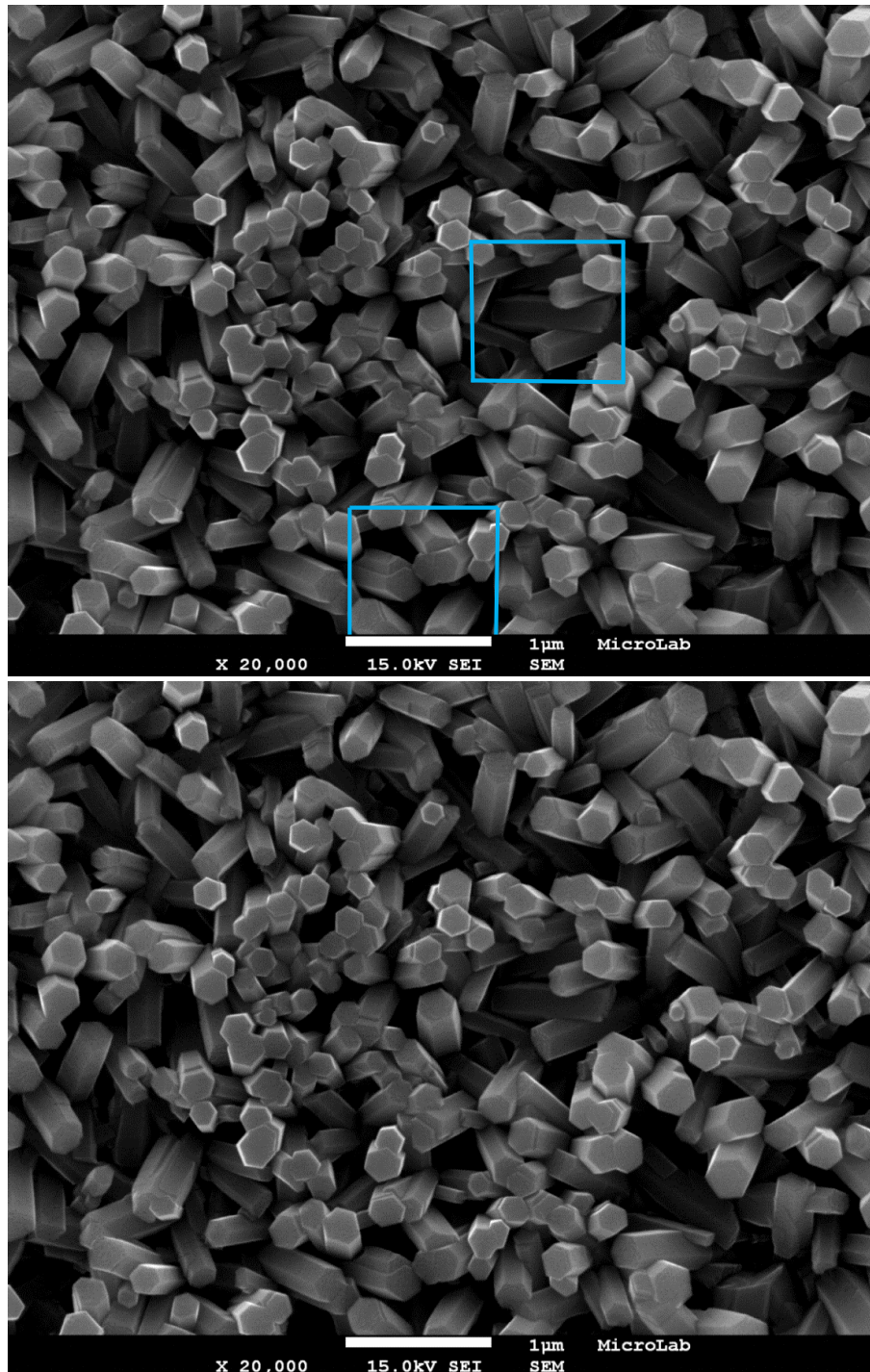


Figura 22 - Imagens de microscopia eletrônica de varrimento dos pilares de ZnO desenvolvidos sobre uma *seed-layer* depositada durante 30 s a um potencial de -1,2V (em cima) e a -1,3 V (em baixo).

Na Figura 23 que se segue, podem ver-se os pilares depositados sobre *seed-layers* formadas a potenciais mais negativos.

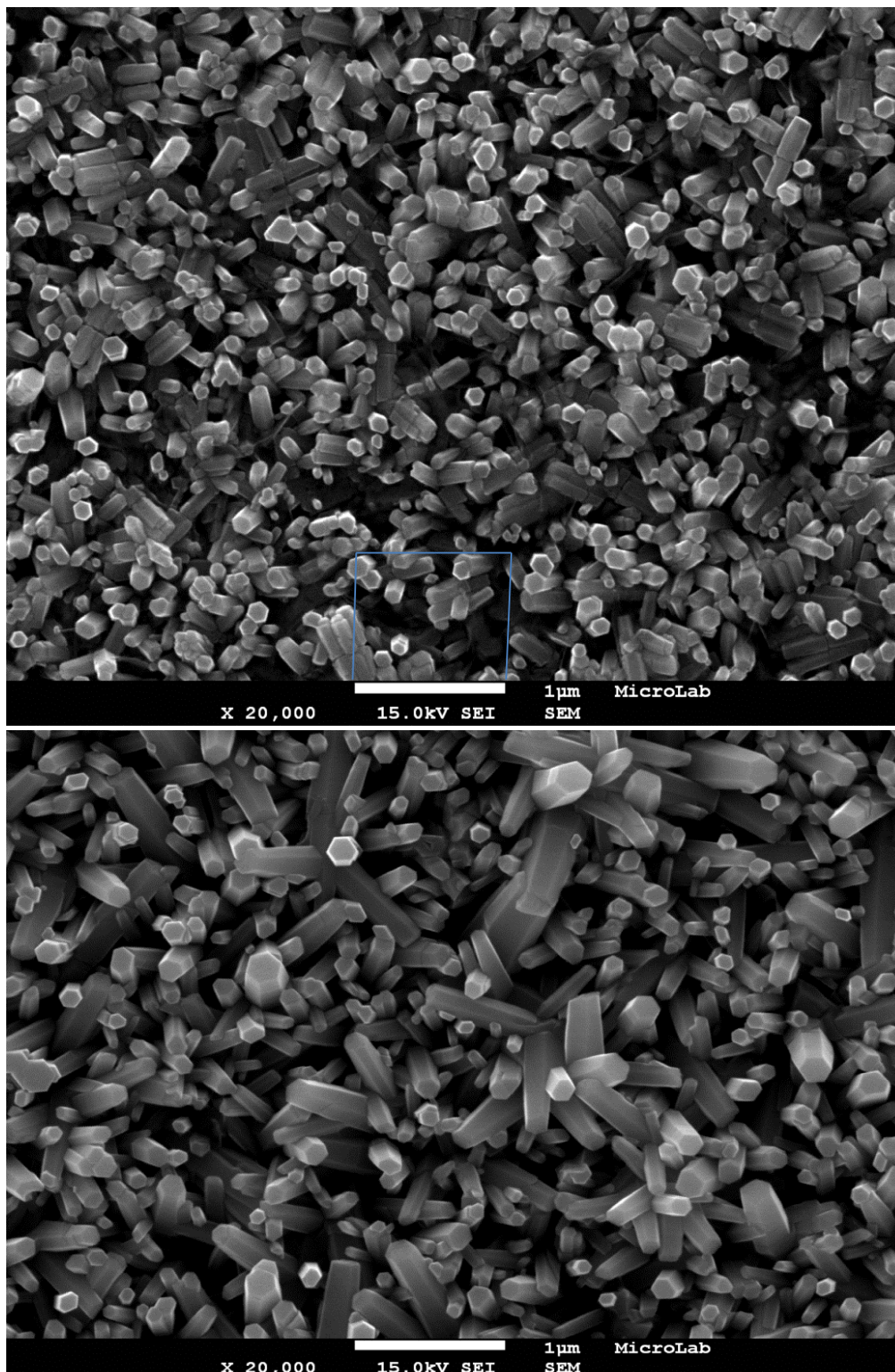
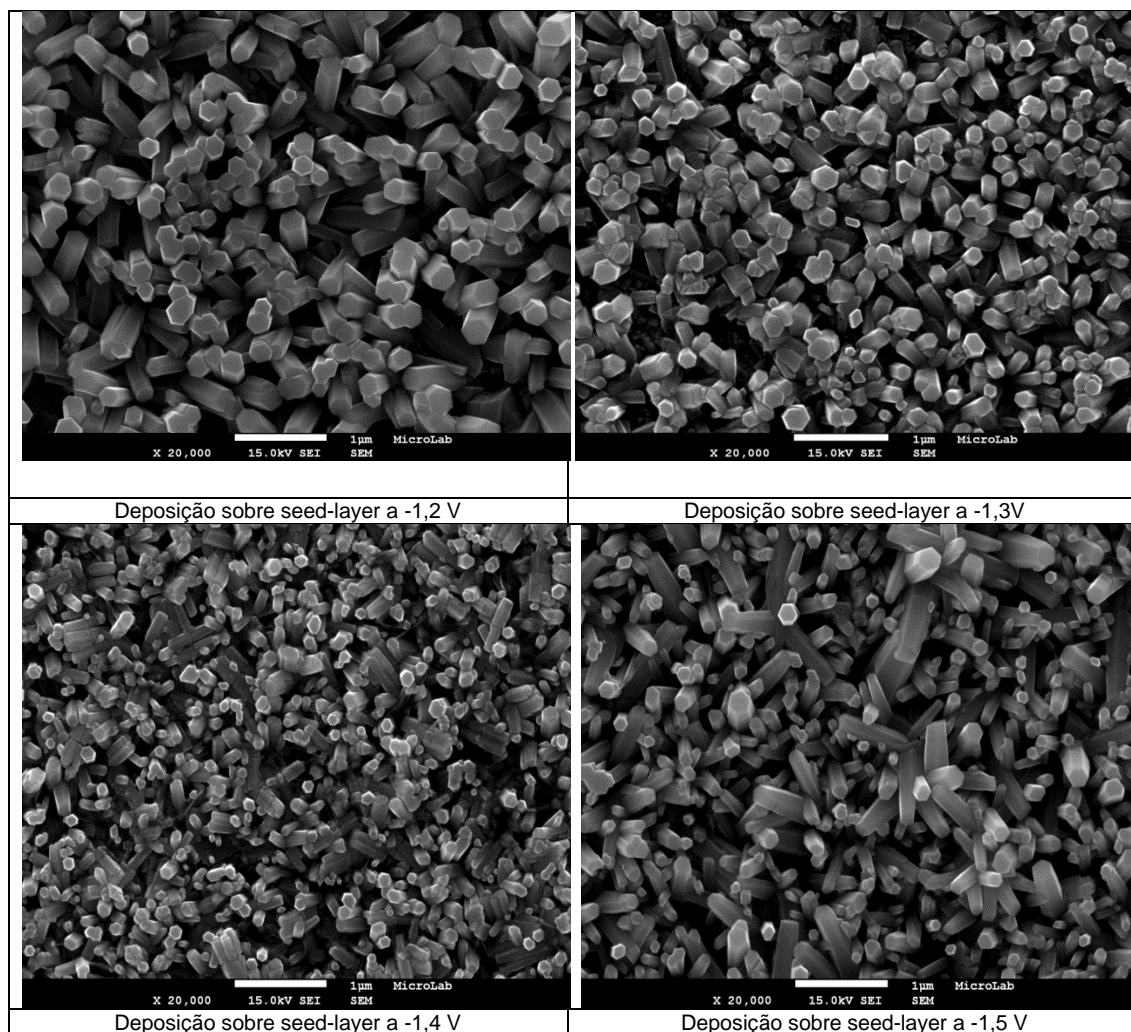


Figura 23 - Imagens de microscopia eletrônica de varrimento dos pilares de ZnO desenvolvidos sobre uma *seed-layer* depositada durante 30 s a um potencial de -1,4 V (em cima) e a -1,5 V (em baixo).

Pode, na mesma figura, observar-se um preenchimento em média de cerca de 14 pilares por  $\mu\text{m}^2$ . É visível a estrutura hexagonal nos pilares observados pelo topo mas há também uma maior diversidade de orientações.

Na Figura 24, é possível distinguir morfologicamente de forma qualitativa, as nanocolunas eletrodepositadas sobre as *seed-layers* a -1,2 V e a -1,3 V das formadas sobre as *seed-layers* a -1,4 V e a -1,5 V.

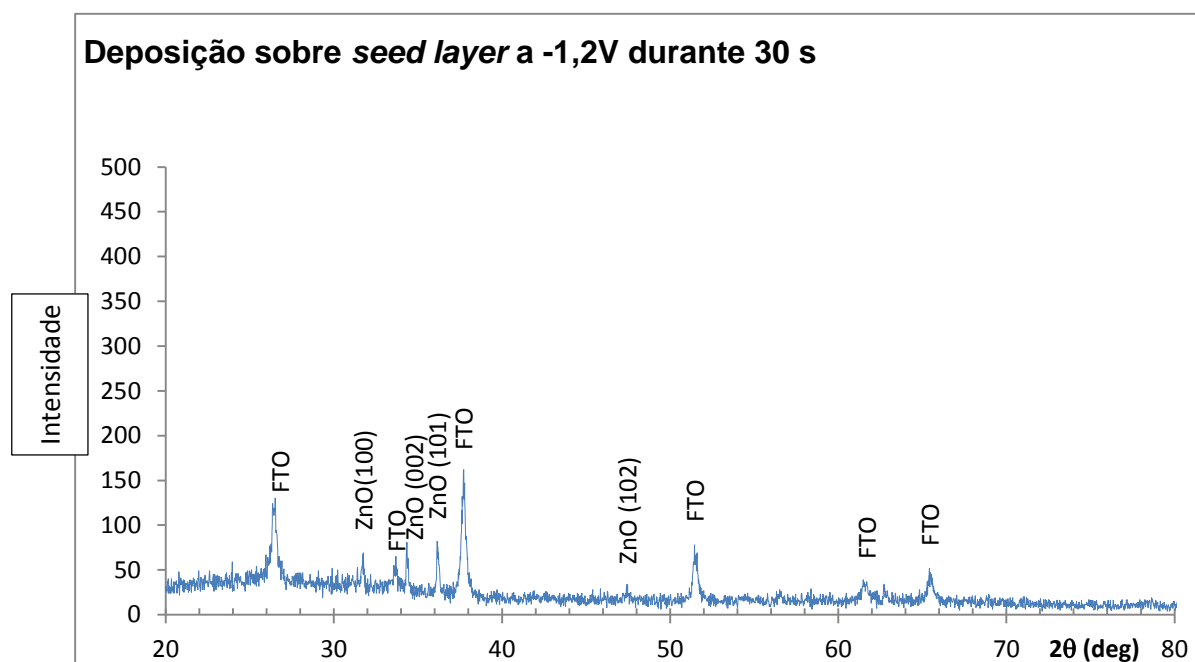


**Figura 24 – Deposições ao potencial de 1,0V durante 1 hora, respetivamente sobre *seed-layers* formadas por aplicação durante 30 segundos dos potenciais -1,2 V, -1,3 V, -1,4 V e -1,5 V.**

Por ordem crescente de potencial aplicado na formação das *seed-layers*, vai diminuindo o diâmetro dos nanopilares e variando mais as orientações possíveis.



O plano de difração preferencial nos eletrodeposições de ZnO é o plano (002) que é um plano basal, o que significa que os cristais de ZnO estão essencialmente organizados paralelamente ao substrato. No entanto, também são visíveis picos de difração referentes aos outros planos mais intensos da estrutura de ZnO (100), e (101), também característicos da estrutura da wurtzite [26].



**Figura 25 - Difratoograma de deposição sobre uma *seed-layer* formada durante 30 s a um potencial de -1,2V**

Da análise da difração de raios X é confirmada a presença de ZnO com a estrutura da wurtzite. A intensidade dos picos depende das quantidades relativas detetadas (Figura 24).

Mais uma vez, a difração de raios-X (Figura 25) permite confirmar a presença de ZnO sob a forma de cristais hexagonais.

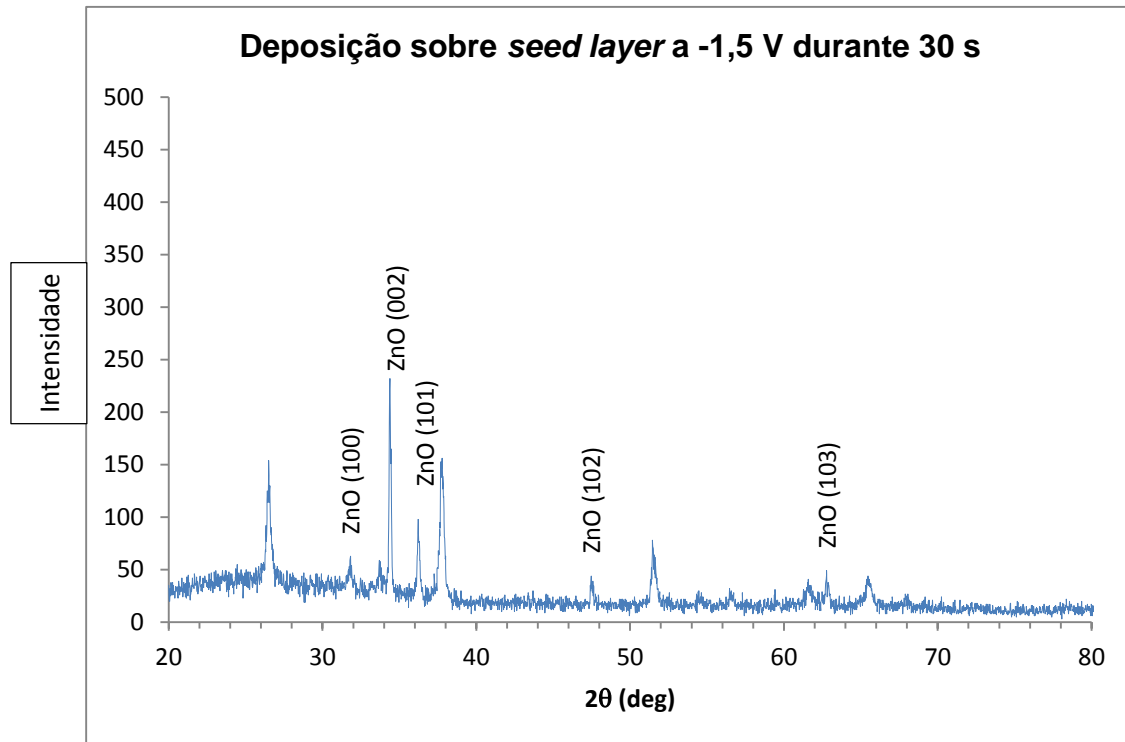


Figura 26- Difratoograma da deposição de ZnO sobre uma seed-layer formada durante 30 s a um potencial de -1,5 V.

Nos resultados que se seguem, os tempos de formação das *seed-layers* foram ajustados a iguais quantidades de carga transportada.

Na Figura 26 observam-se os transientes de deposição sobre os núcleos semeados aos diferentes potenciais, por ordem crescente dos mesmos.

No primeiro transiente, a forma da curva, sugere uma fase ainda de nucleação, antes da densidade de corrente diminuir e se manter num patamar, que se associa à fase de crescimento dos nanopilares de ZnO.

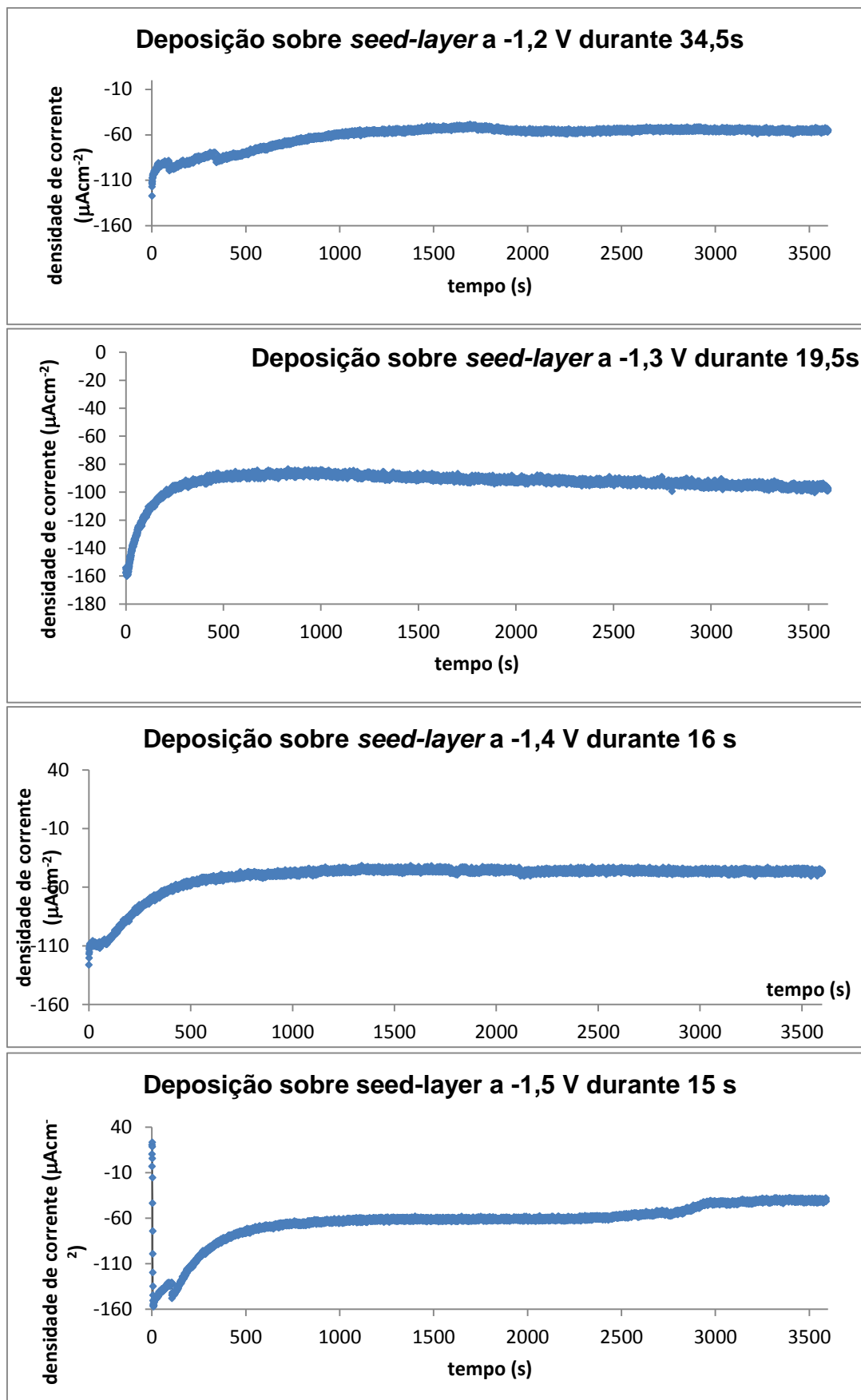


Figura 27 - transientes da eletrodeposição sobre a *seed-layer* formada a -1,2 V durante 34,5 s e formada a -1,3 V durante 19,5 s, a -1,4 V durante 16 s e a -1,5 V durante 15 s.

DENSIDADES DE CARGA NA ELETRODEPOSIÇÃO A -1,0 V DURANTE 1 HORA EM FUNÇÃO  
DAS SEED-LAYERS

Potencial aplicado na formação da seed-layer (V vs. Ag/AgCl)	Densidade de carga (mC/cm <sup>2</sup> )
-1,2	-687.9
-1,3	-335.9
-1,4	-186.0
-1,5	-228.6

Tabela 7

Os resultados resumidos na Tabela 7 podem ser explicados considerando um maior número de núcleos formados quando se aplica o potencial de -1,2 V durante 34,5 segundos. Lembrando as imagens de SEM das *seed-layers* precursoras, a este potencial praticamente não ocorrem sobreposições como aos outros potenciais.

Foi feita a análise das imagens obtidas por microscopia eletrônica

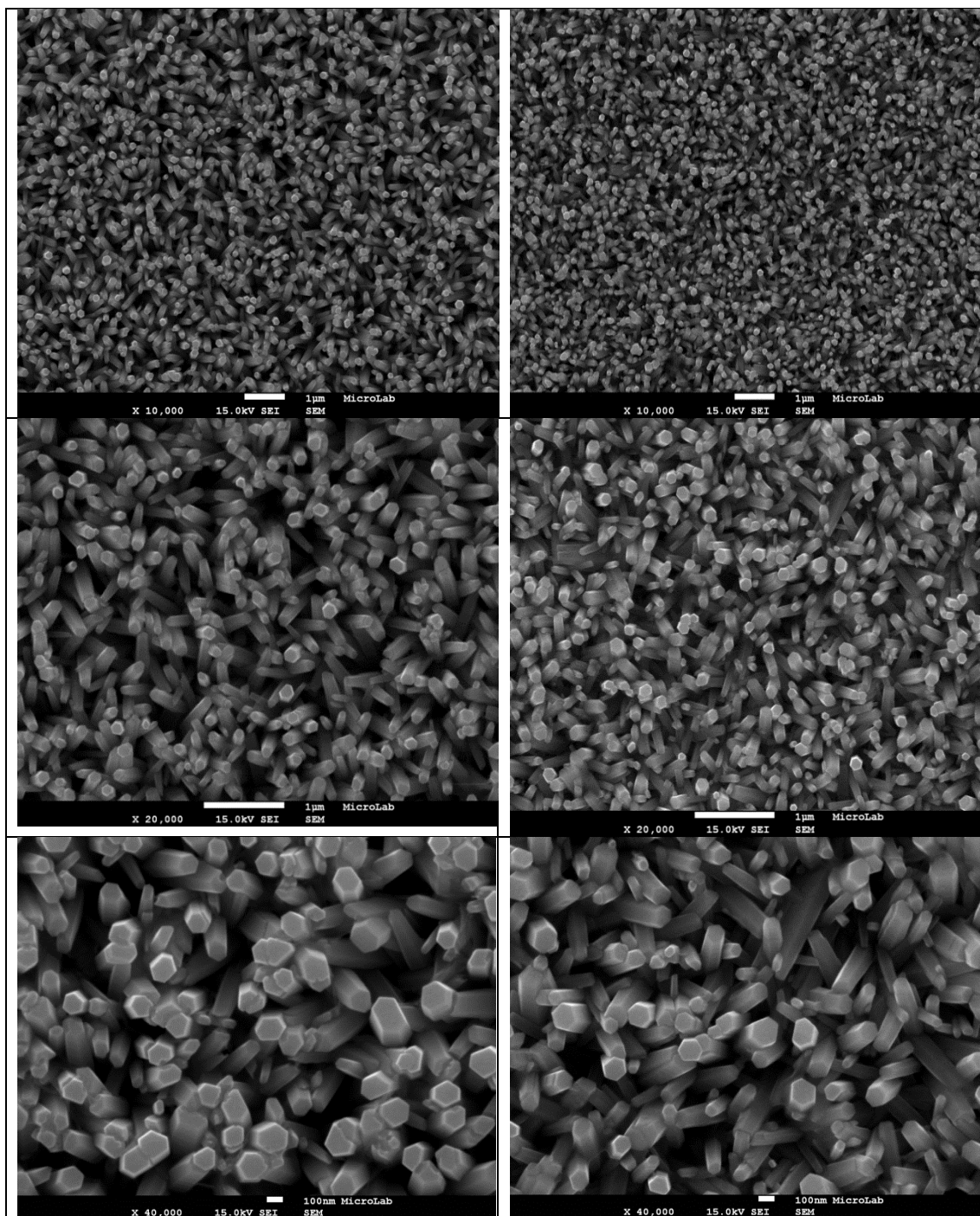


Figura 28 - Imagens por microscopia eletrônica de varrimento do crescimento de ZnO sobre uma *seed-layer* depositada durante 34,5 s a um potencial de -1,2 V e sobre uma *seed-layer* depositada durante 19,5 s a um potencial de -1,3 V.

No caso do potencial de *seed-layer* de -1,2 V pode observar-se (Figura 27) um preenchimento em média de cerca de 12 colunas por  $\mu\text{m}^2$ . O seu diâmetro varia entre 0,1  $\mu\text{m}$  e 0,15  $\mu\text{m}$ . Os diâmetros apresentados em imagens dadas por



microscopia eletrônica na bibliografia consultada situam-se nos 0,3  $\mu\text{m}$ , pelo que são bons resultados [28, 29].

Vêem-se estruturas hexagonais, individualizadas e de pequeno diâmetro com orientação preferencialmente vertical ou com pequena inclinação.

Na mesma figura, quanto ao potencial de *seed-layer* a 1,3 V, pode observar-se um preenchimento em média de cerca de 19 pilares por  $\mu\text{m}^2$ , ou seja, uma maior densidade do que na deposição sobre a *seed-layer* a -1,2 V. Quanto à orientação também é aproximadamente vertical. No entanto, há algumas coalescências o que aumenta o diâmetro das nanocolumnas. O seu diâmetro também varia entre 0,1  $\mu\text{m}$  e 0,15  $\mu\text{m}$ .

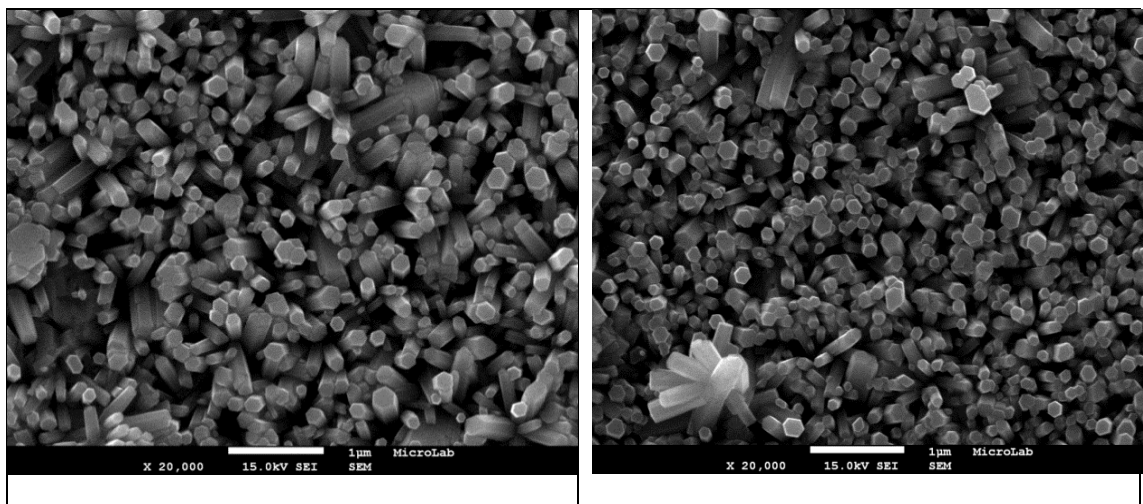


Figura 29 - Imagens por microscopia eletrônica de varrimento do crescimento de ZnO sobre uma *seed-layer* depositada durante 16 s a um potencial de -1,4 V e sobre uma *seed-layer* depositada durante 15 s a um potencial de -1,5 V.

Pode observar-se, na Figura 29, alguma coalescência dos pilares de ZnO no caso do potencial aplicado ser igual a -1,4 V, na formação da *seed-layer*. Esse facto é observável quando o potencial para o desenvolvimento da *seed-layer* é de -1,5 V.

Os difratogramas da Figura 29 identificam a presença de ZnO na estrutura da wurtzite.

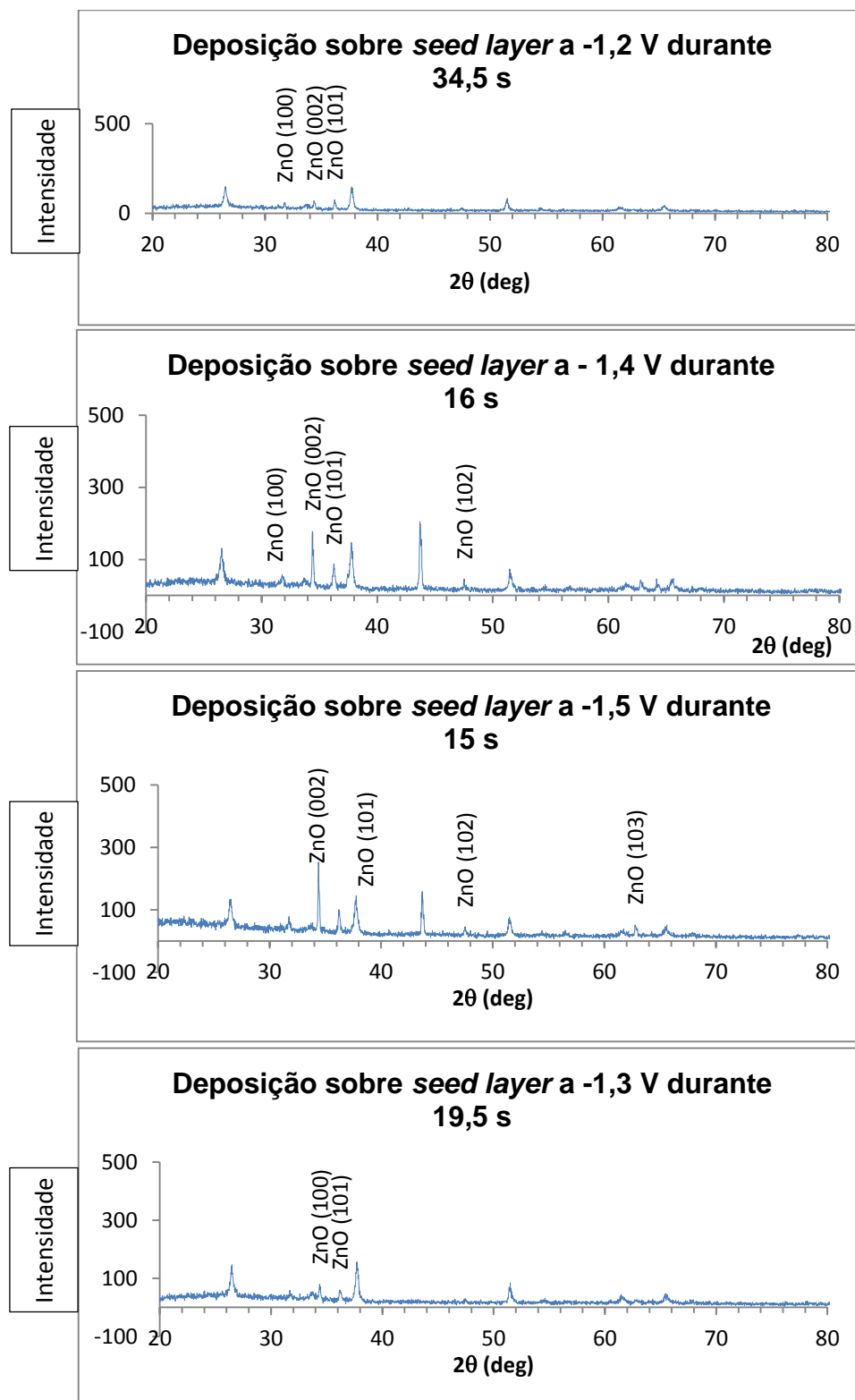


Figura 30 – Difratogramas das deposições sobre as *seed-layers* com os tempos ajustados à mesma densidade de carga transportada.

As condições experimentais em que a *seed-layer* cresce ao potencial -1,3V parecem as mais favoráveis a uma deposição com melhor densidade de área preenchida relativamente a um crescimento em colunas separadas. Um crescimento a -1,2 V, no entanto, parece conduzir a colunas de menor diâmetro, o que será desejável, mas com uma orientação menos homogênea, o que poderá ser ou não relevante face aos objetivos. Deverá ser um fator a testar em trabalho futuro.

Nas condições de crescimento a -1,4V e -1,5V, verifica-se uma deposição com várias sobreposições de colunas e coalescências.

Sobre a *seed-layer* gerada a potenciais -1,4, V formaram-se colunas com grande densidade quase coalescendo.

Sobre a *seed-layer* gerada a potencial -1,5V a formação das colunas é muito desorganizada dependendo da orientação prévia.

É possível relacionar a formação das colunas com as *seed-layer*, que por vezes diferem sendo sujeitas às mesmas condições.

Não é possível concluir quais as condições de *seed-layer* que potenciam a melhor orientação das colunas de ZnO, no entanto a potencial -1,2V, a área exposta por coluna parece maior.

Da observação dos transientes das *seed-layers*, é possível verificar que em média, o processo de nucleação estará concluído ao fim de 20 segundos. A partir deste tempo inicia-se também em média o crescimento dos núcleos de ZnO.

Da análise por DRX é comprovada a deposição de ZnO.

As duas *seed-layers* precursoras da morfologia mais próxima da pretendida, são as formadas a potencial -1,2 V e -1,3 V. Assim, é sobre estas, em condições de tempo ajustado a igual transporte de carga, que são depositados os filmes para o estudo do desempenho/ eficiência em células solares.



## 5. COMPORTAMENTO DOS FOTOÂNODOS BASEADOS EM NANOCOLUNAS DE ZNO NAS CÉLULAS SOLARES DSC

O corante tem como função absorver radiação de grande diversidade espectral e funciona como uma antena ligada ao ZnO nanoestruturado, que maximiza a absorção e transformação de luz em energia elétrica.

O corante identificado comercialmente como N719, na Figura 31, é um complexo organometálico de Rutênio.

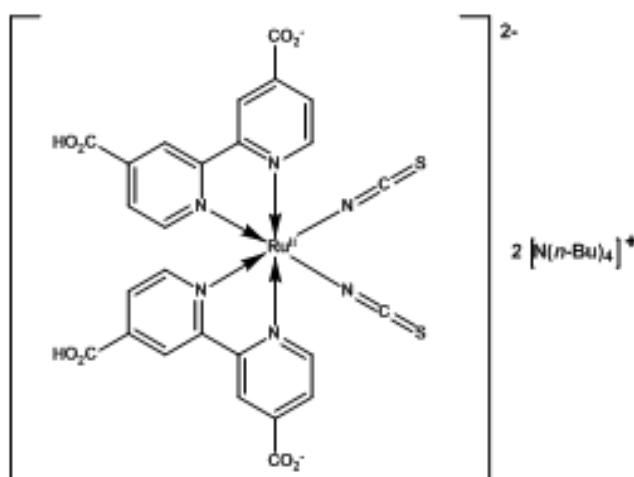
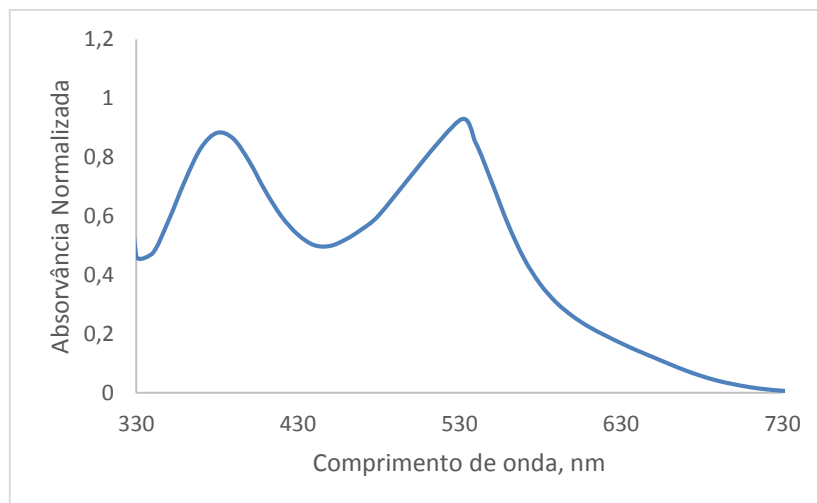


Figura 31 – Estrutura molecular do corante N-719 (C<sub>58</sub>H<sub>86</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>RuS<sub>2</sub>)

Relativamente a outros, tem a vantagem de apresentar um largo espectro de absorção do visível ao infravermelho próximo (Figura 32), níveis energéticos do estado fundamental e excitado que proporcionam uma injeção de elétrons rápida no semiconductor, tempos de vida no estado excitado elevados e boa estabilidade electroquímica. É no entanto dispendioso [30].



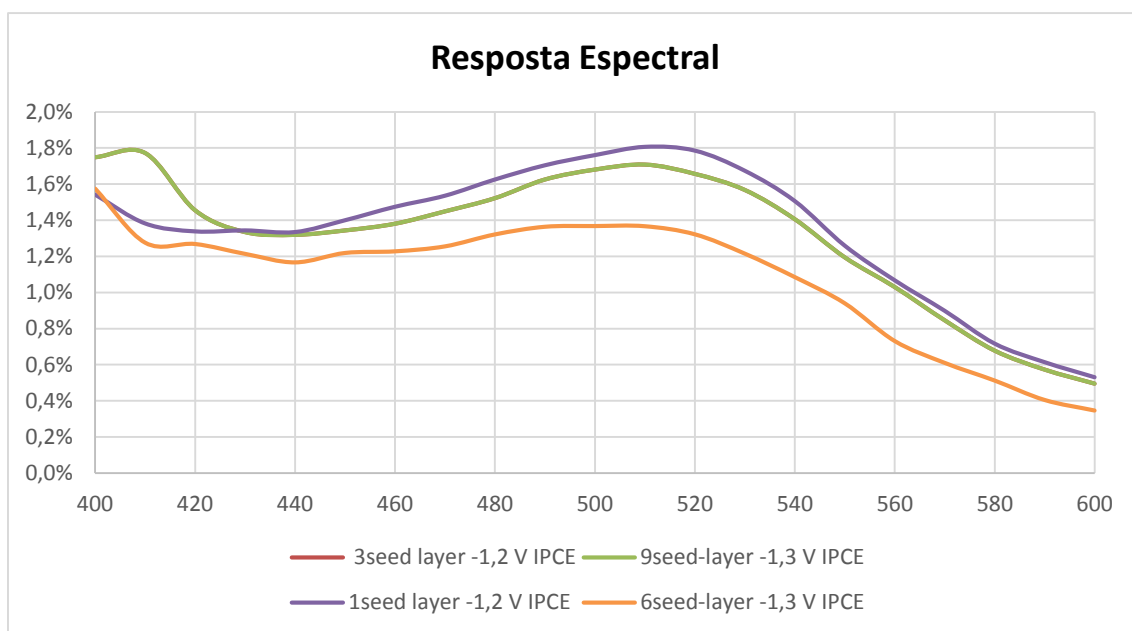
**Figura 32 - Espectro UV-Vis do corante N-719 (C<sub>58</sub>H<sub>86</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>RuS<sub>2</sub>)**

A caracterização fotoeletroquímica das células escolhidas, sensibilizadas com o corante, foi efetuada através da Resposta Espectral (IPCE), ou eficiência quântica.

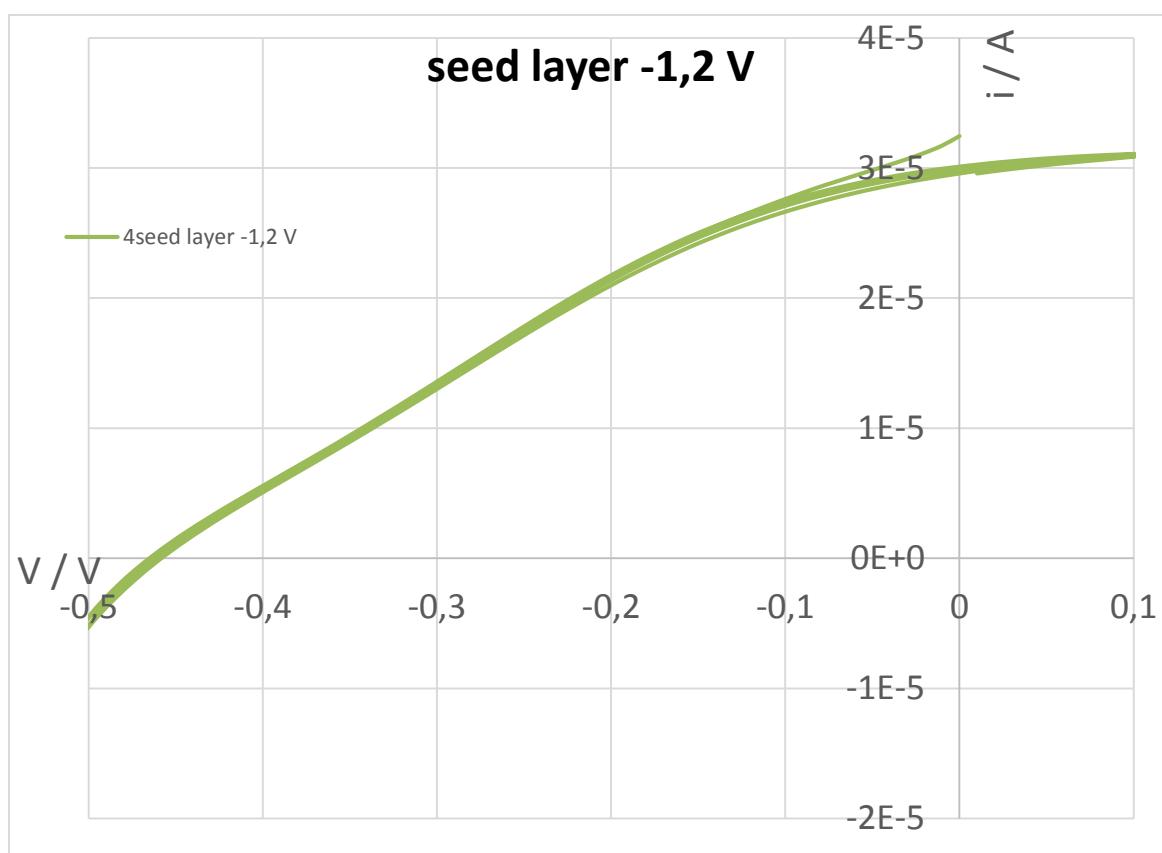
Essa eficiência foi medida ao longo do espectro da radiação incidente na célula, tendo em conta que o corante possui um máximo de adsorção a 533 nm, é aí esperada a resposta máxima da célula sensibilizada.

O gráfico da Figura 33, para diferentes conjuntos de amostras confirmam essa expectativa. Verificou-se um maior valor na eficiência da segunda série de células. O corante pode não ter tido uma adsorção na mesma extensão nas duas séries.

Para verificar o comportamento fotovoltaico das células, através da variação do potencial aplicado obteve-se uma resposta de intensidade de corrente, representada através da curva característica I-V (Figura 34).



**Figura 33 - Resposta espectral IPCE (Incidente photon to current efficiency) de duas células formadas a partir de *seed-layers* a -1,2V e de duas células formadas a partir de *seed-layers* a -1,3V**



**Figura 34 - Resposta de intensidade de corrente para um intervalo de diferenças de potencial**

A resposta de intensidade de corrente foi melhor para representada pela curva a verde. No entanto os valores de corrente são sempre baixos.

Houve muitas amostras que não foram conseguidas devido às dificuldades práticas da sua montagem, havendo ainda muito que melhorar quanto à técnica utilizada.



## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O objetivo da pesquisa experimental desenvolvida neste trabalho consistiu em, fazer o estudo da influência das *seed-layers* no controle das características morfológicas da nanocolunas de ZnO, obtidas pelo processo de eletrodeposição.

A formação das *seed-layer* ao potencial -1,3V parecem as mais favoráveis a uma deposição com melhor densidade de área preenchida relativamente a um crescimento em colunas separadas. Um crescimento a -1,2V, no entanto parece conduzir a colunas com uma orientação menos regular. Não foi possível concluir acerca das condições mais promissoras apesar do grande número de réplicas preparadas.

Nas condições de crescimento a -1,4V e -1,5V, verificou-se uma deposição com várias sobreposições de colunas e coalescências, em desacordo com a morfologia que se pretendeu privilegiar.

Da análise de diversos difratogramas foi possível concluir a presença de uma única fase cristalina de ZnO depositada, com uma estrutura hexagonal do tipo wurtzite em coerência com as imagens dadas por microscopia eletrônica de varrimento.

Na preparação das células solares, há ainda muitos procedimentos a otimizar para poder perceber se a morfologia preconizada como a melhor para as nanoestruturas de ZnO, é mesmo a mais eficiente face a variáveis como angulo de incidência solar [31]. É uma questão de interesse fora do objeto do presente estudo.

A otimização da adsorção do corante com que as células são sensibilizadas, também é uma área com muitos estudos ainda por realizar, quer quanto às técnicas de adsorção, quer relativamente aos corantes mais adequados, com maior resistência à degradação, com maior afinidade em relação ao óxido semiconductor nanoestruturado e também com baixa toxicidade.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W. & Dunlop, E. D. *Solar cell efficiency tables* (version 43). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 22, 1 – 9 (2014).
- [2] <http://expresso.sapo.pt/amareleja-acolhe-maior-central-fotovoltaica-do-mundo=f464317#ixzz21Bcf5cAk>, 27 Nov 2008.
- [3] Kleinbach, M., Hinrichs, R., *Energia E Meio Ambiente*, 2004, Thomson.
- [4] [http://pt.wikipedia.org/wiki/C%C3%A9lula\\_solar](http://pt.wikipedia.org/wiki/C%C3%A9lula_solar), 29 de junho de 2014.
- [5] Baxter, J., *Commercialization of dye sensitized solar cells: Present status and future research needs to improve efficiency, stability, and manufacturing*, J. Vac. Sci. Technol. A 30(2), Mar/Apr 2012].
- [6] Castro, R., *Uma Introdução às Energias Renováveis: Eólica, Fotovoltaica e Mini-hídrica*, IST Press, 2012.
- [7] Arthur J Nozik, *Series on Photoconversion of Solar Energy, Volume 3, Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion*, Edited by: Mary D Archer (Imperial College, UK), (National Renewable Energy Laboratory, USA).
- [8] Salem, Tamilnadu, *Fabrication of ZnO Based Dye Sensitized Solar Cells A.P. Uthirakumar* Nanoscience Centre for Optoelectronics and Energy Devices, Sona College of Technology, ,India.
- [9] Zhiyong Fan and Jia G. Lu, *Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties*, Department of Chemical Engineering and Materials Science & Department of Electrical Engineering and Computer Science University of California, Irvine, CA 92697, USA 2005.
- [10] Campos, L., Crescimento de nanofios semicondutores de óxido de zinco por deposição química na fase vapor, Dissertação apresentada à Universidade de

Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre em física, 2006

[11] Qiang Peng and Yuancheng Qin ZnO, Nanowires and Their Application for Solar Cells *School of Environmental & Chemical Engineering Nanchang Hangkong University Nanchang, 330063 China*).

[12] Fan, Z, Lu, J, *Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties*, University of California, (2005).

[13] Benoit N. Illy, Amy C. Cruickshank, Stefan Schumann, Raffaello Da Campo, Tim S. Jones, Sandrine Heutz, Martyn A. McLachlan, David W. McComb, D. Jason Riley and Mary P. Ryan, *Paper Electrodeposition of ZnO layers for photovoltaic applications: controlling film thickness and orientation*, Show Affiliations, J. Mater. Chem., 2011, 21, 12949-12957, First published online 26 Jul 2011.

[14] Zhifeng Liu \*, Lei E, Jing Ya, Ying Xin, *Growth of ZnO nanorods by aqueous solution method with electrodeposited ZnO seed layers*, Applied Surface Science 255 (2009) 6415 –6420

[15] T. Frade, A. Gomes, M. I. da Silva Pereira, K. Lobato, *Eletrodeposition of ZnO nanorods for dye solar cells*, XIII Encontro Ibérico de Eletroquímica, Murcia, 6-9 setembro 2011.

[16] Sujuan Sun, Shujie Jiao, Kejun Zhang, Dongbo Wang, Shiyong Gao, Hongtao Li, Jinzhong Wang, Qingjiang Yu, Fengyun Guo, Liancheng Zhao, *Nucleation effect and growth mechanism of ZnO nanostructures by electrodeposition from aqueous zinc nitrate baths*, Journal of Crystal Growth 359(2012)15–19.

[17] PAULA, F., *Deposição electroquímica*. Ciência & Tecnologia dos Materiais, v.22 n.3-4 Lisboa jul. 2010., Lisboa, v. 22, n. 3-4, jul. 2010.

[18] Kamila Zarębskaa, Maciej Kwiatkowskia, Marianna Gniadekb, Magdalena Skompskaa, *Electrodeposition of Zn(OH)<sub>2</sub>, ZnO thin films and nanosheet-like Zn*

seed layers and influence of their morphology on the growth of ZnO nanorods, *Electrochimica Acta* 98 (2013) 255– 262.

[19] R K Pandey; S N Sahu; S Chandra, *Handbook of Semiconductor Electrodeposition*, 1996 New York, Dekker[

[20] Masanobu Izaki, *Preparation of Transparent and Conductive Zinc Oxide Films by Optimization of the Two-Step Electrolysis Technique*, *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (12) 4517-4521 (1999)

[21] D. Siopa and A. Gomes, *Nucleation and Growth of ZnO Nanorod Arrays onto Flexible Substrates*, *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (10) D476-D484 (2013).

[22] Berenice Anina D., Carmem Isse Gomes, Giovanna Machado *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras*, 2007, Porto Alegre.

[23] [http://pt.wikipedia.org/wiki/Hans\\_Busch\\_\(f%C3%ADsico\)](http://pt.wikipedia.org/wiki/Hans_Busch_(f%C3%ADsico)), 26-6-2014.

[24] <http://gecea.ist.utl.pt/Auger/indexP.html>, 26-6-2014.

[25] Chang, R.. *Química*. McGraw-Hill, 5ª edição

[26] Gravereau, P. *Diffractions des Rayons X par les Poudres* (1995).

[27] JCPDS-ICDD International Center for Diffraction Data, *Powder Diffraction File Alphabetical Index*, Swarthmore, PA, 1988, File 36-1451.

[28] Jesus Cembrero, *ZnO crystals obtained by electrodeposition: Statistical analysis of most important process variables*, *Thin Solid Films*, Volume 517, Issue 9, 2 March 2009, Pages 2859–2864.

[29] Sheng Xu, Zhong Lin Wang, *One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties*, *Nano Research*, November 2011, Volume 4, Issue 11, pp 1013-1098.

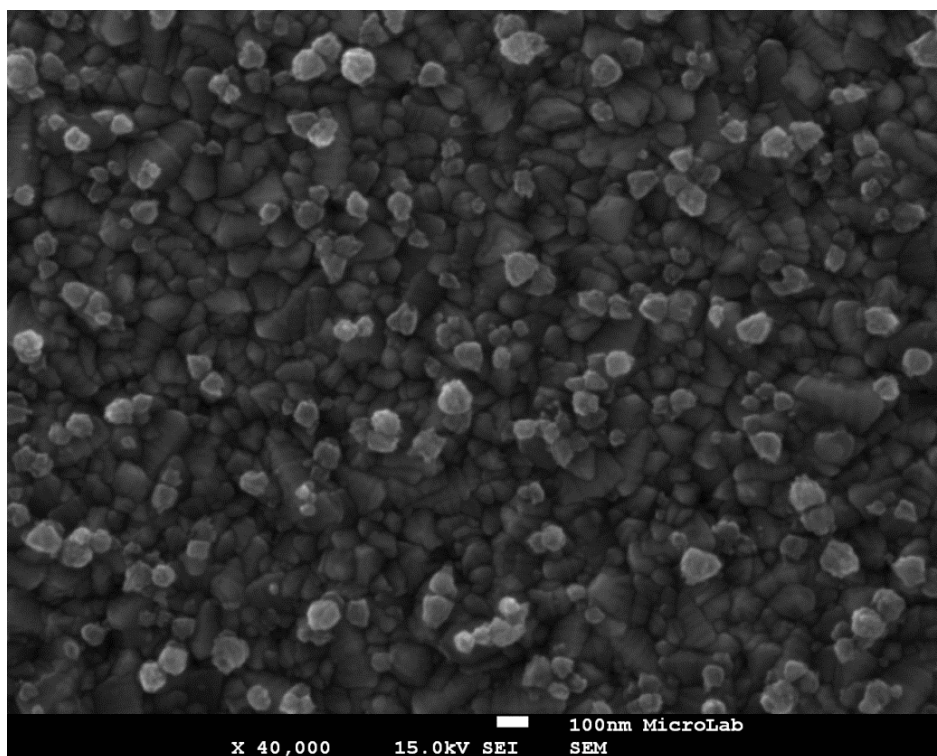
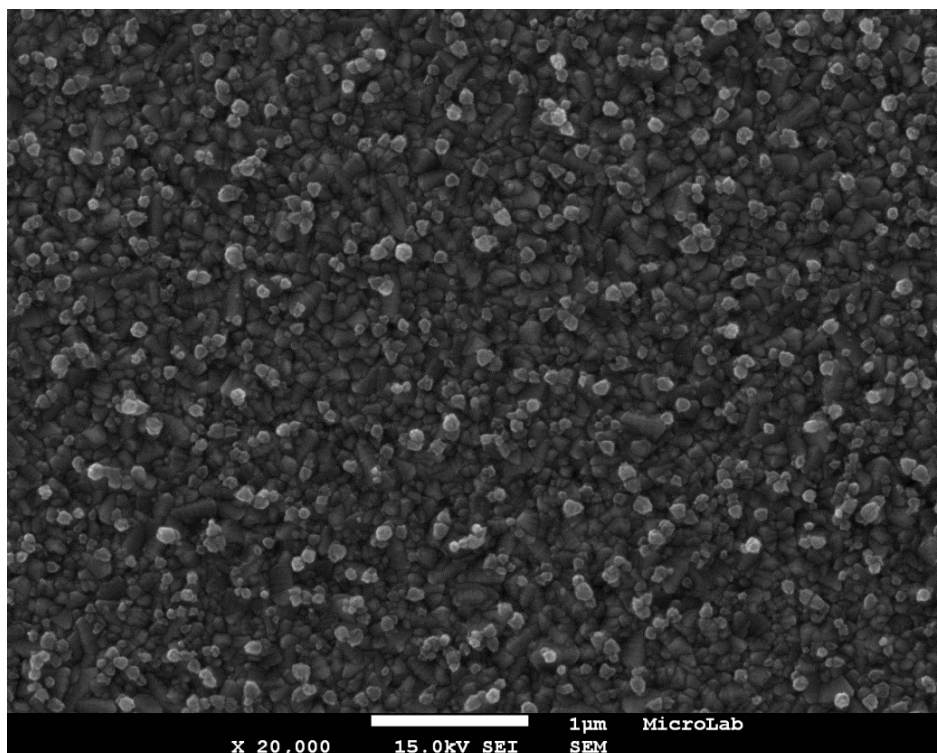
[30] Sara Isabel Holbeche Sequeira, *Células Solares Sensibilizadas por novos Corantes Derivados de Cumarinas*, Dissertação de Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente 2012.

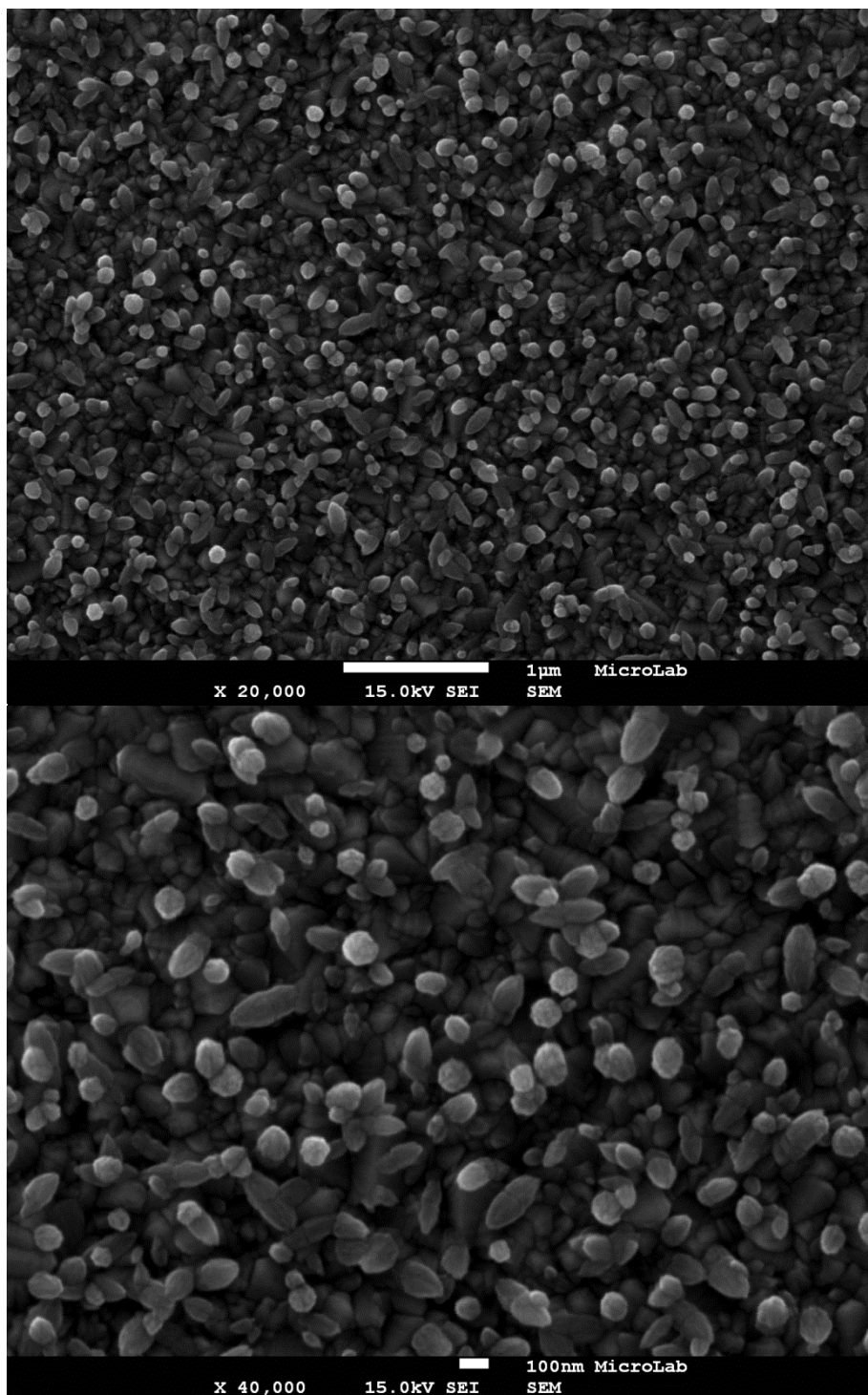
[31] CASTRO, Rui. *Uma introdução às energias renováveis: Eólica, Fotovoltaica e Mini Hídrica*. - 2ª ed. - Lisboa: IST Press, Abril 2012.

## 8. ANEXOS

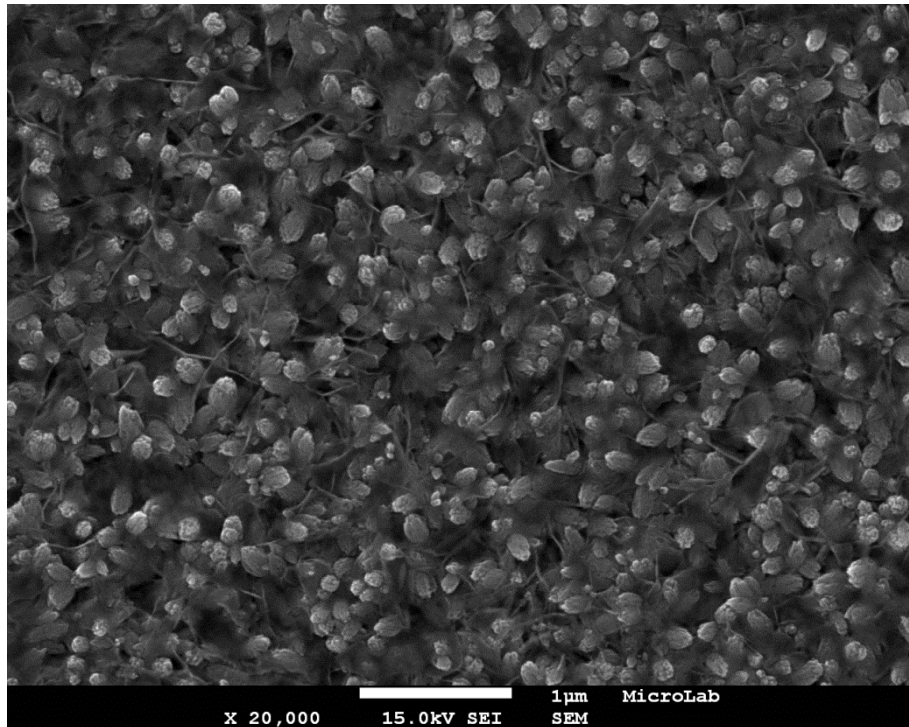
Imagens de microscopia eletrônica de varrimento

*Seed-layers* a -1,2 V formadas em 30 segundos





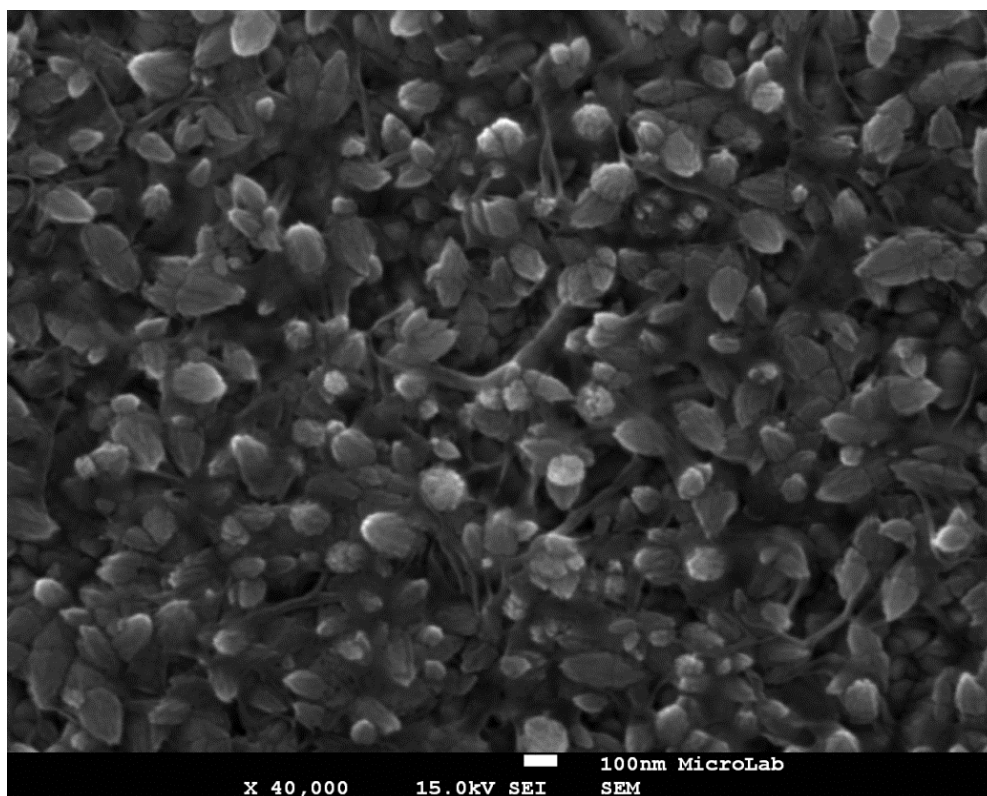
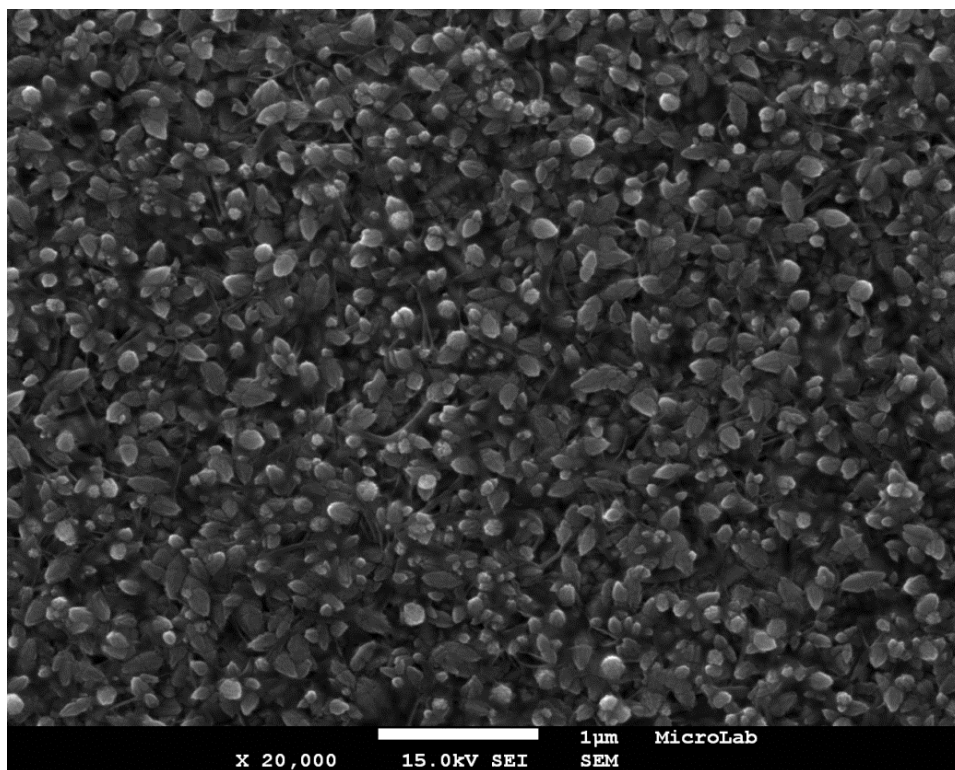
*Seed-layers* a -1,2 V formadas em 60 segundos

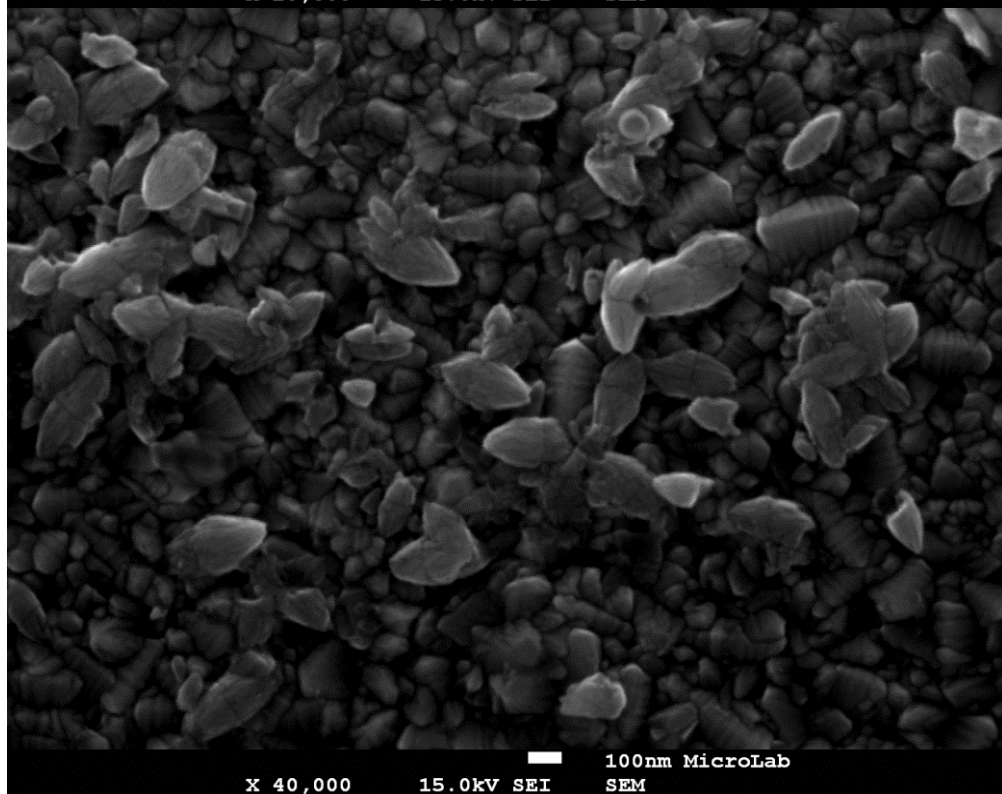
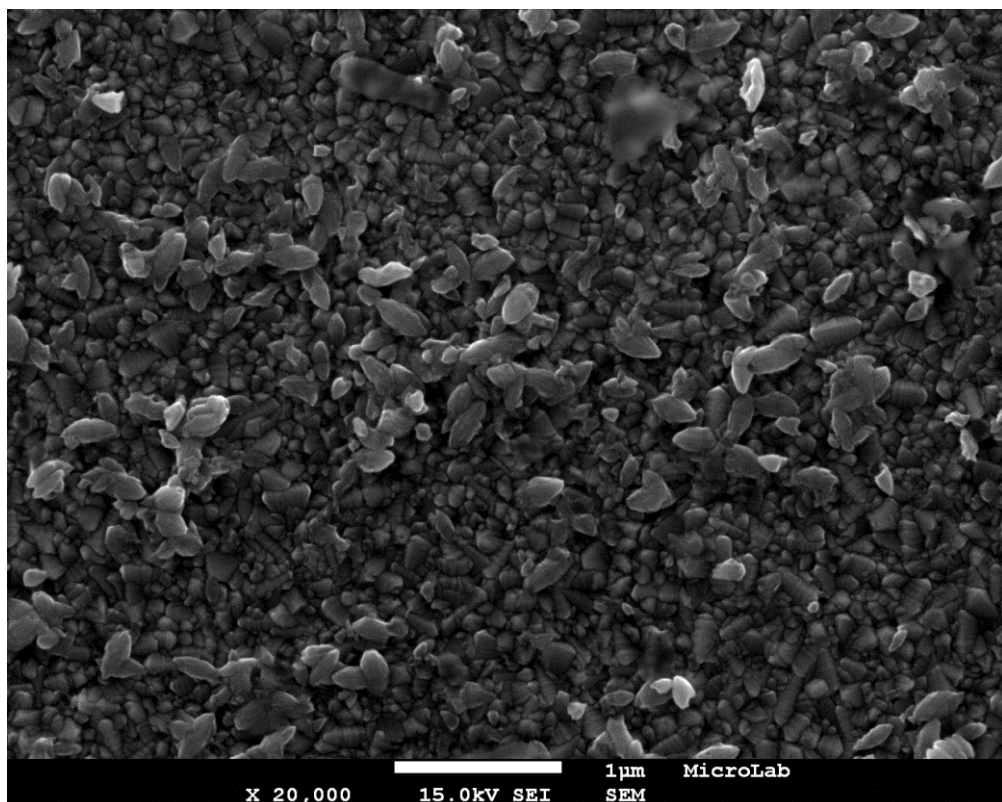




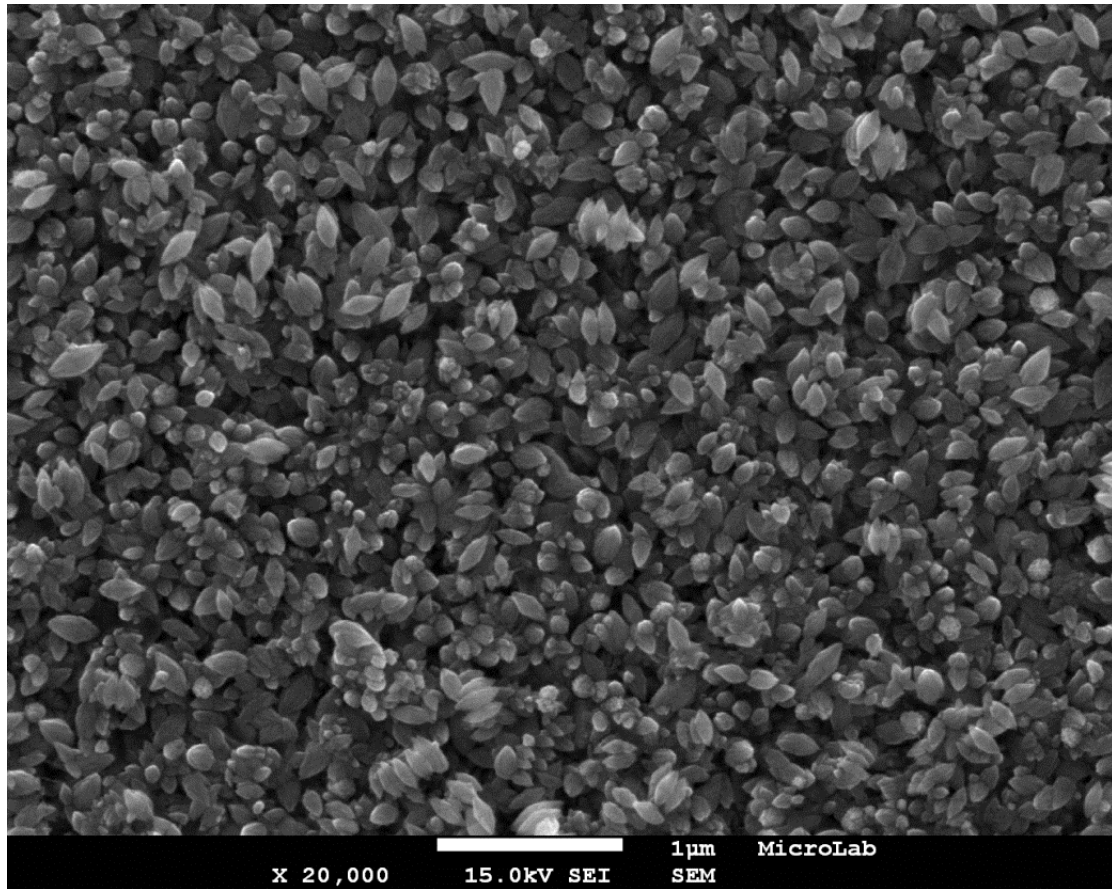
Imagens de microscopia eletrônica de varrimento

*Seed-layers* a -1,3 V formadas em 30 segundos

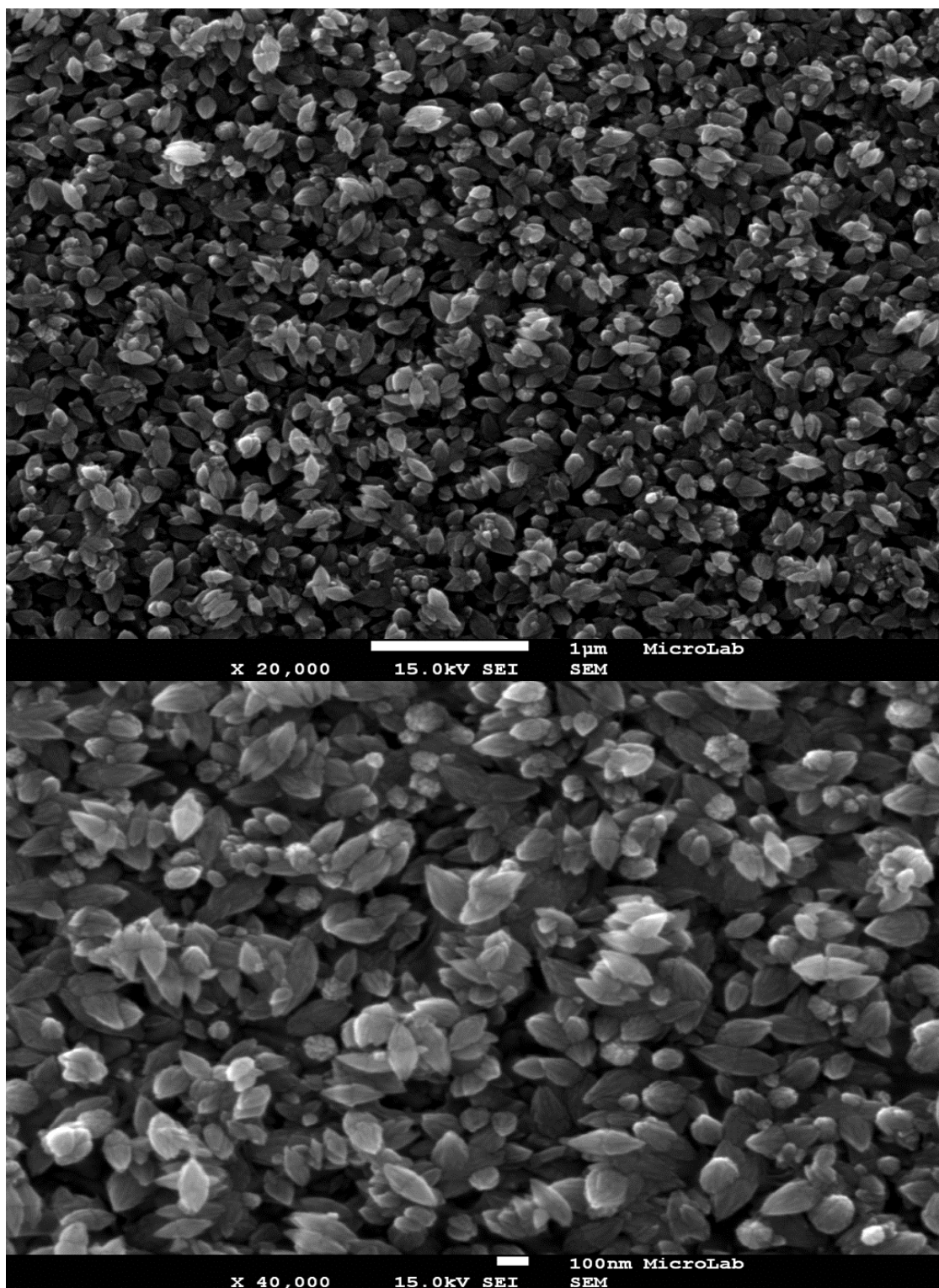




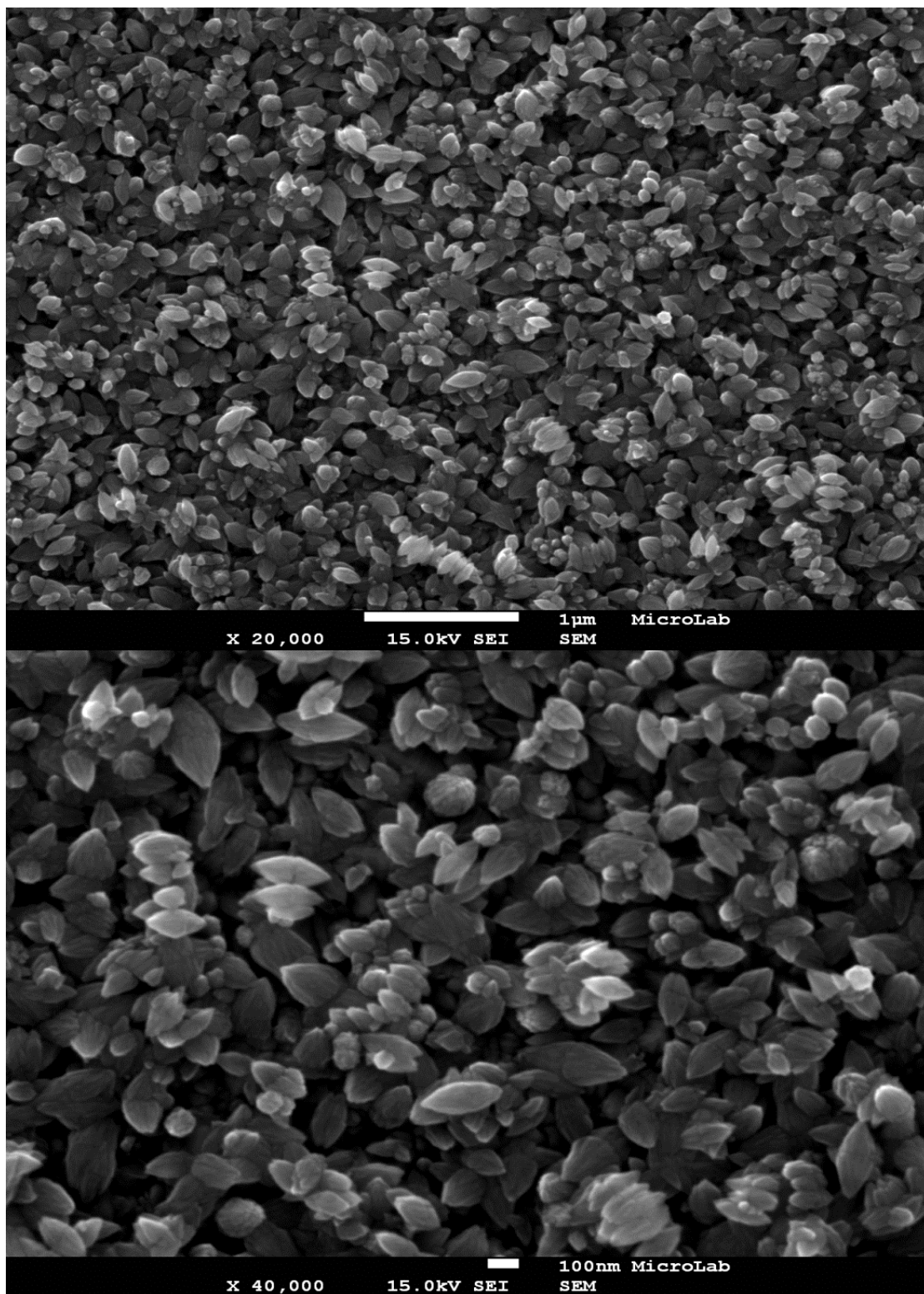
*Seed-layers* a -1,3 V formadas em 25 segundos



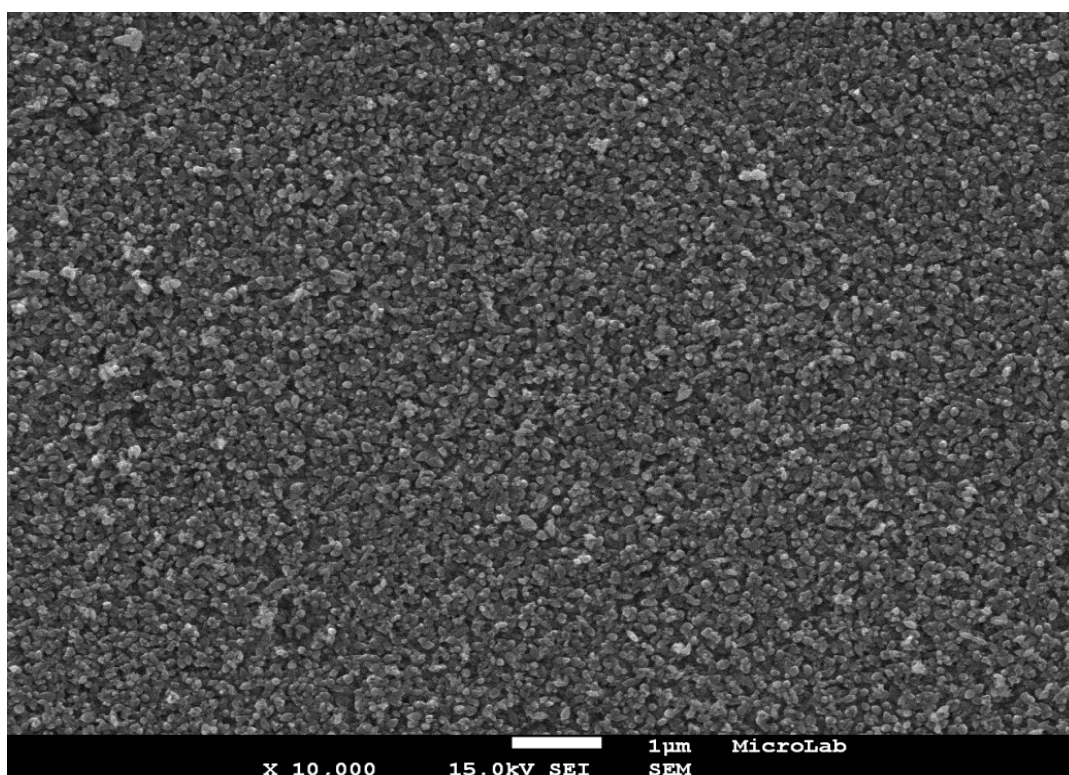
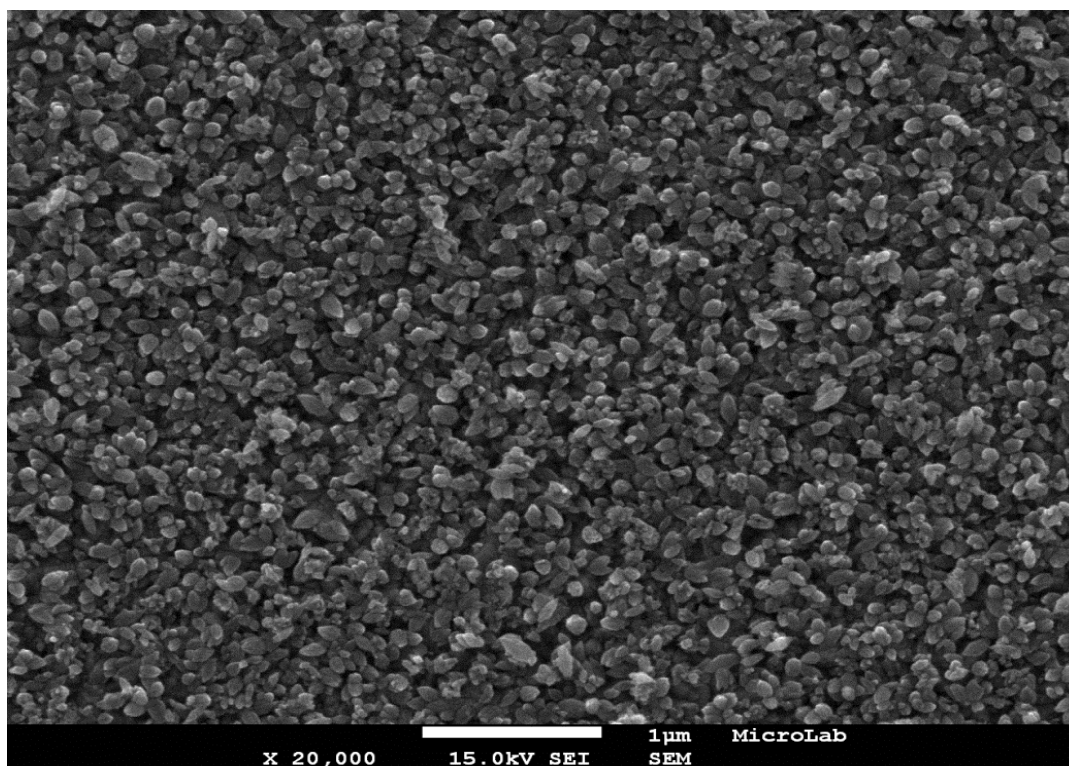
Seed-layers a -1,4 V formadas em 30 segundos



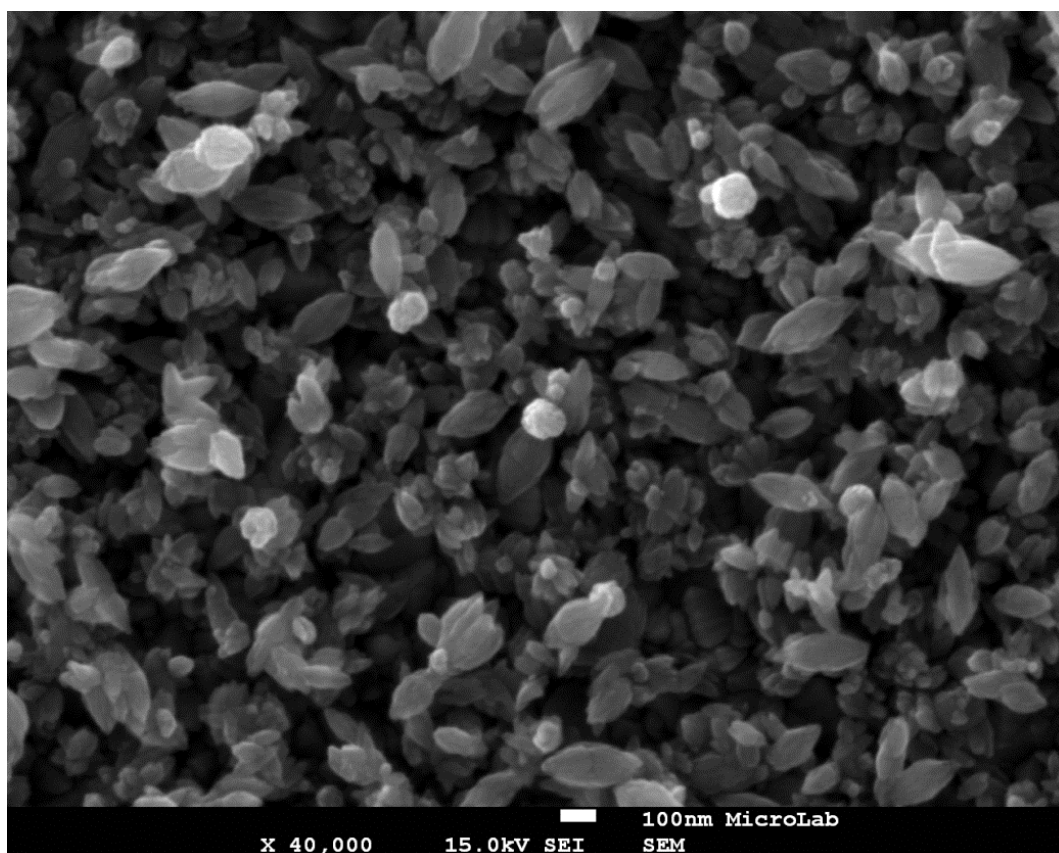
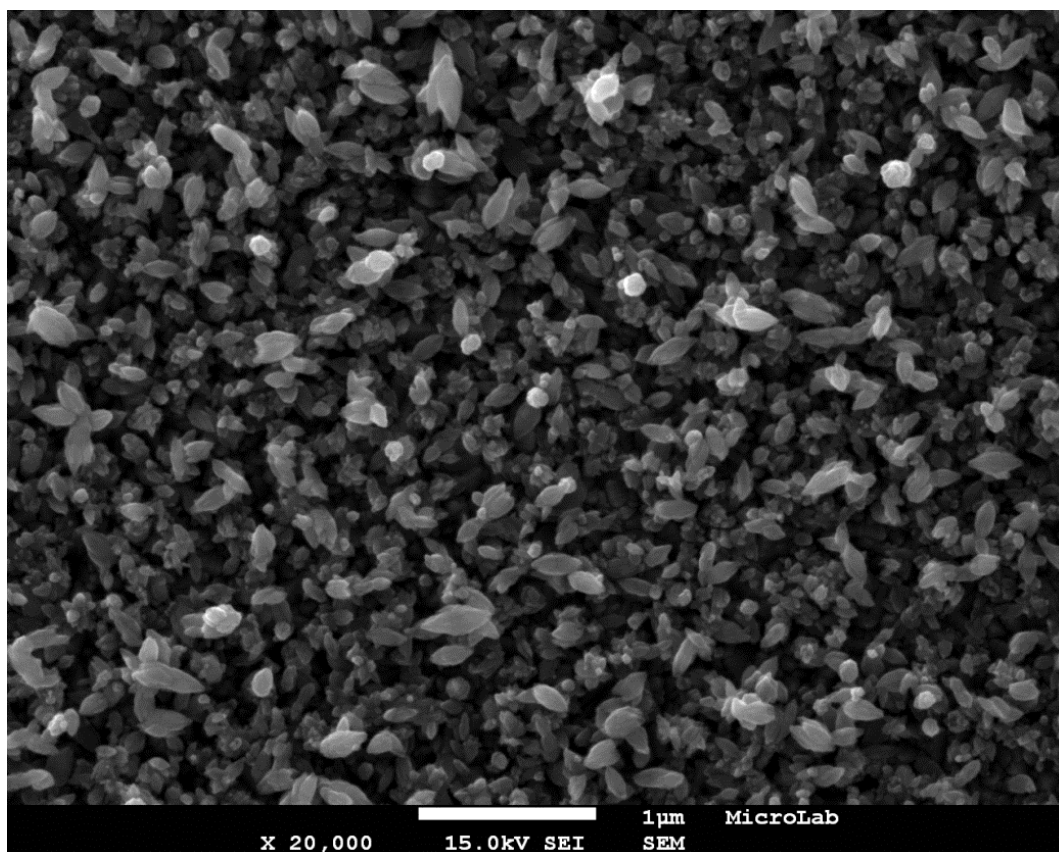


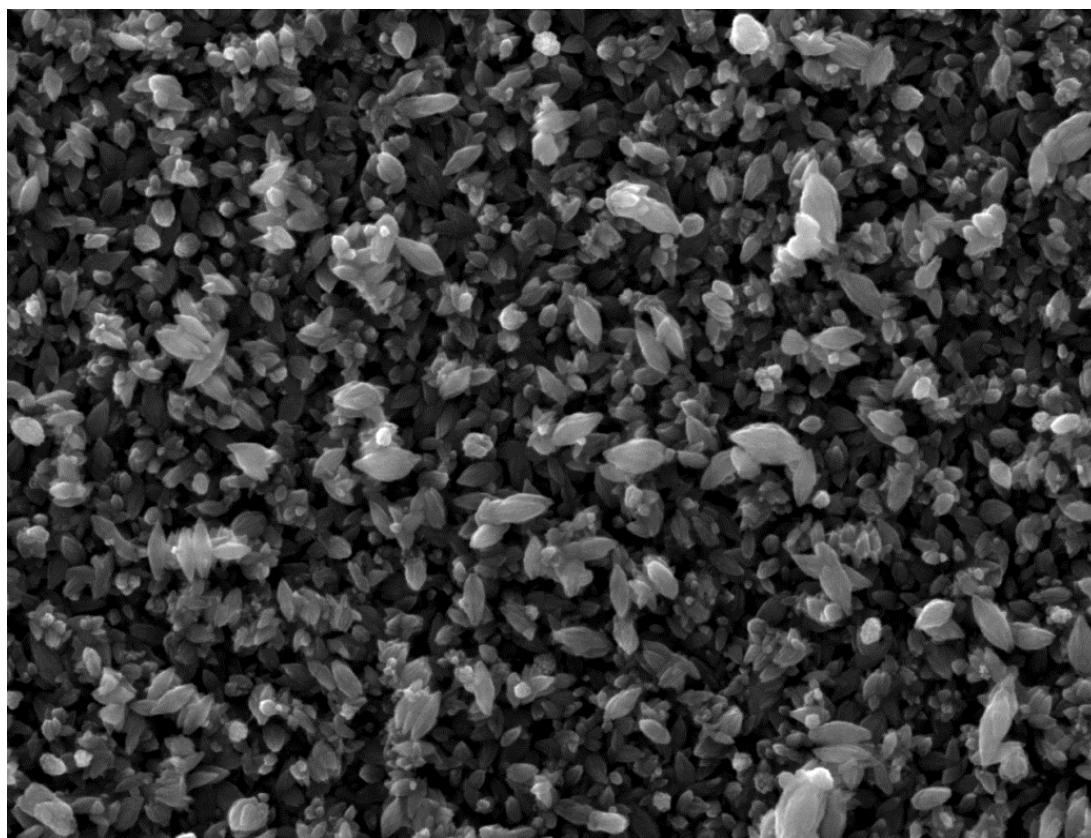


Seed-layers a -1,4 V formadas em 16 segundos



Seed-layers a -1,5 V formadas em 30 segundos



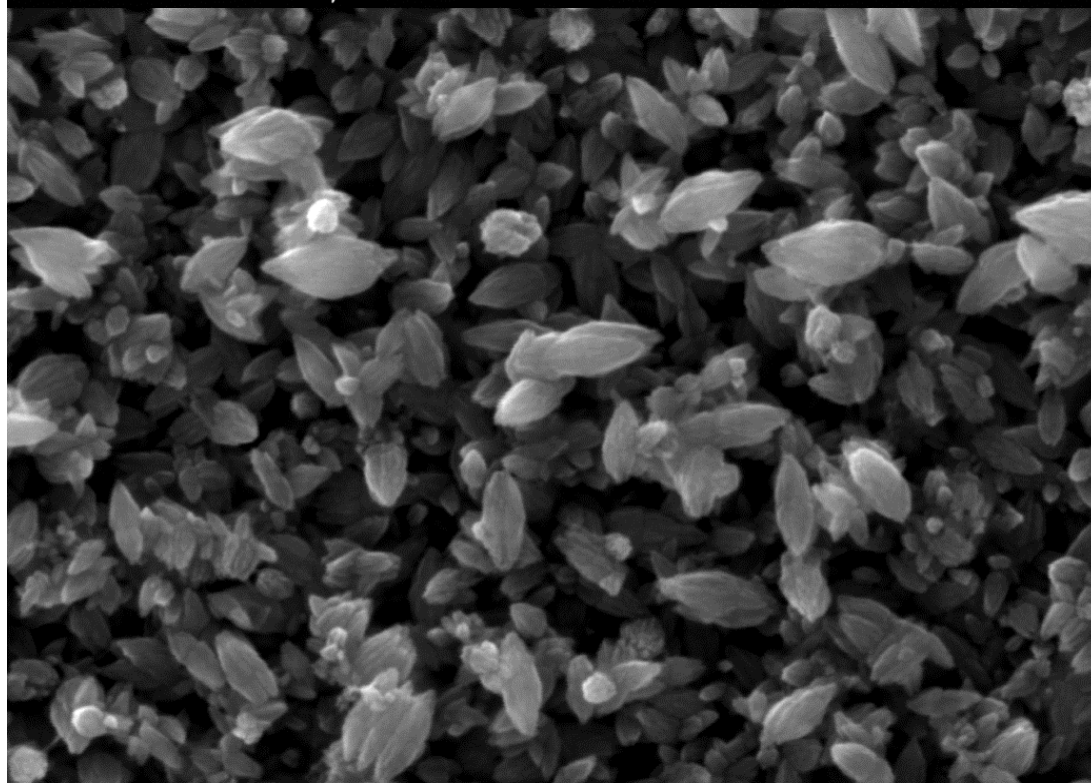


X 20,000

15.0kV SEI

1µm  
SEM

MicroLab



X 40,000

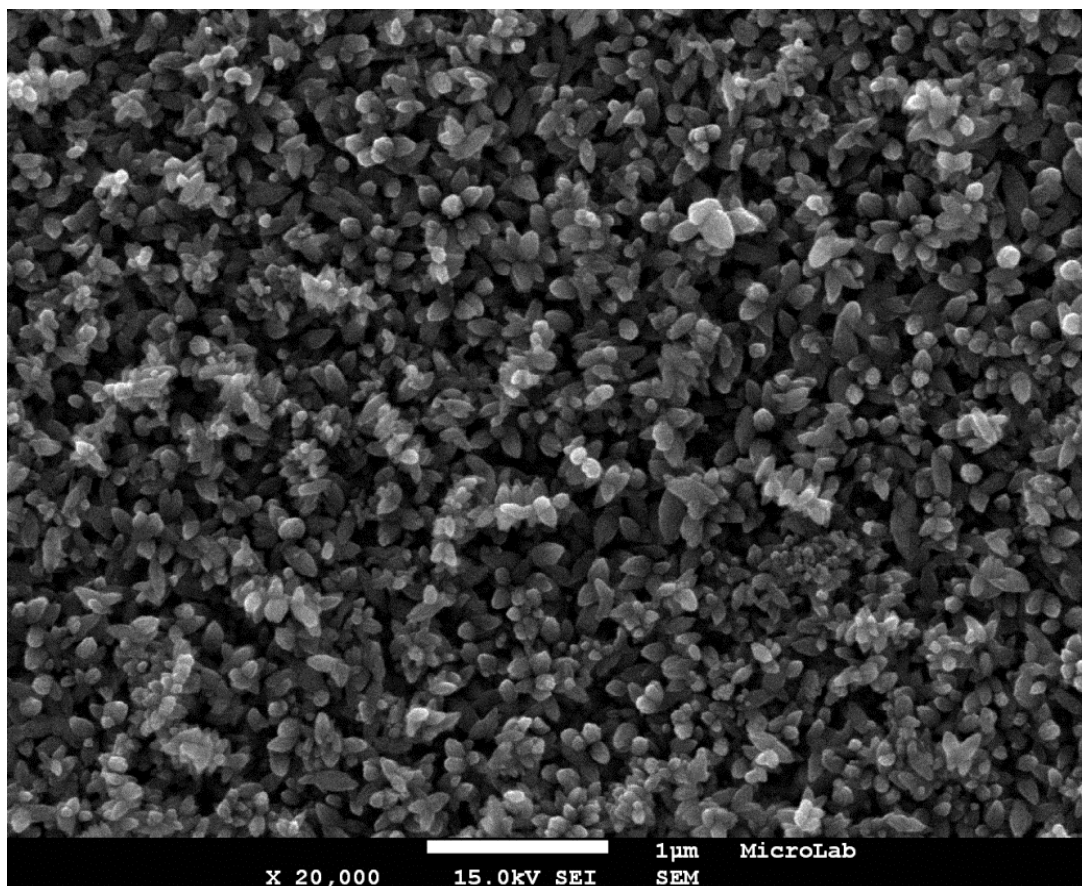
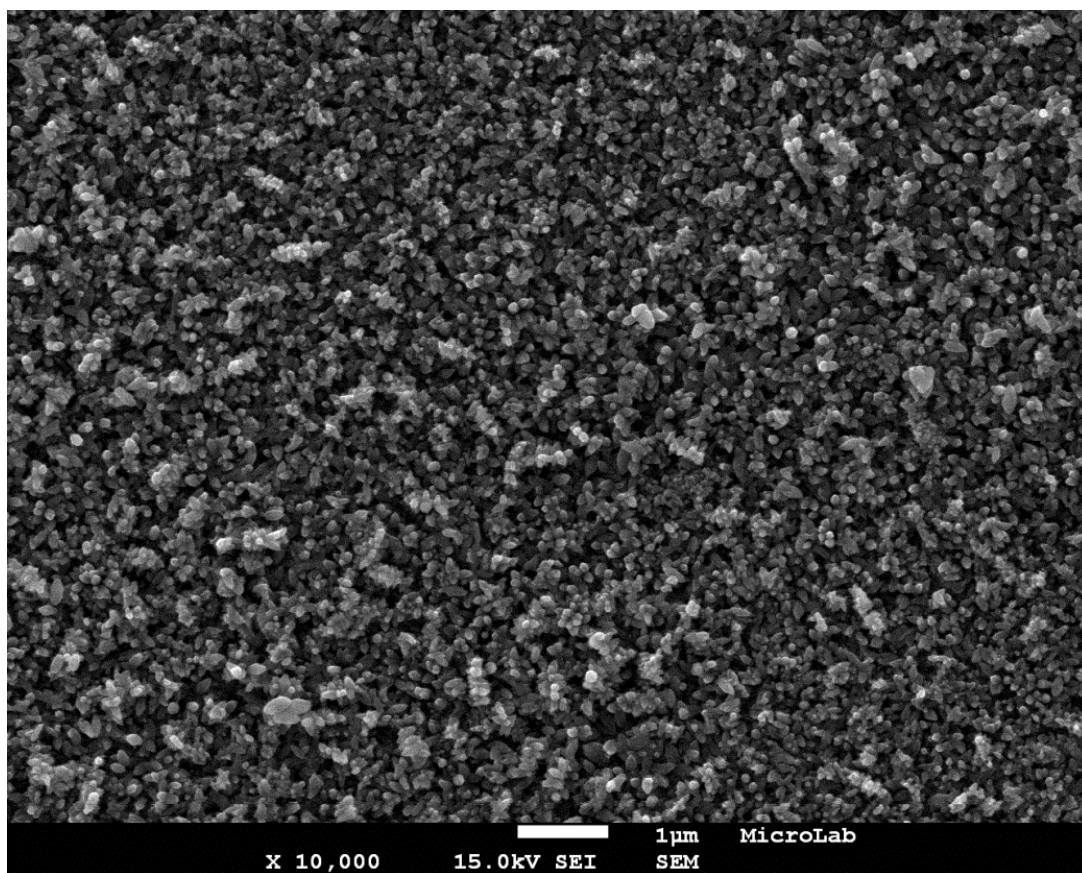
15.0kV SEI

100nm  
SEM

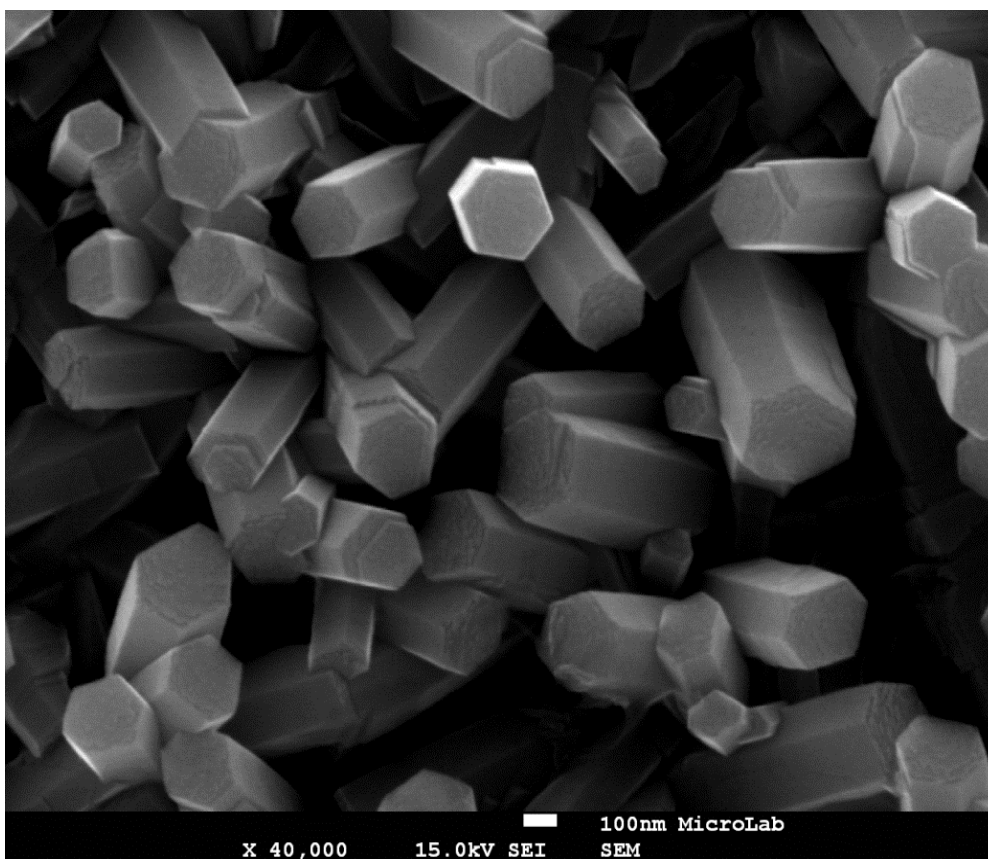
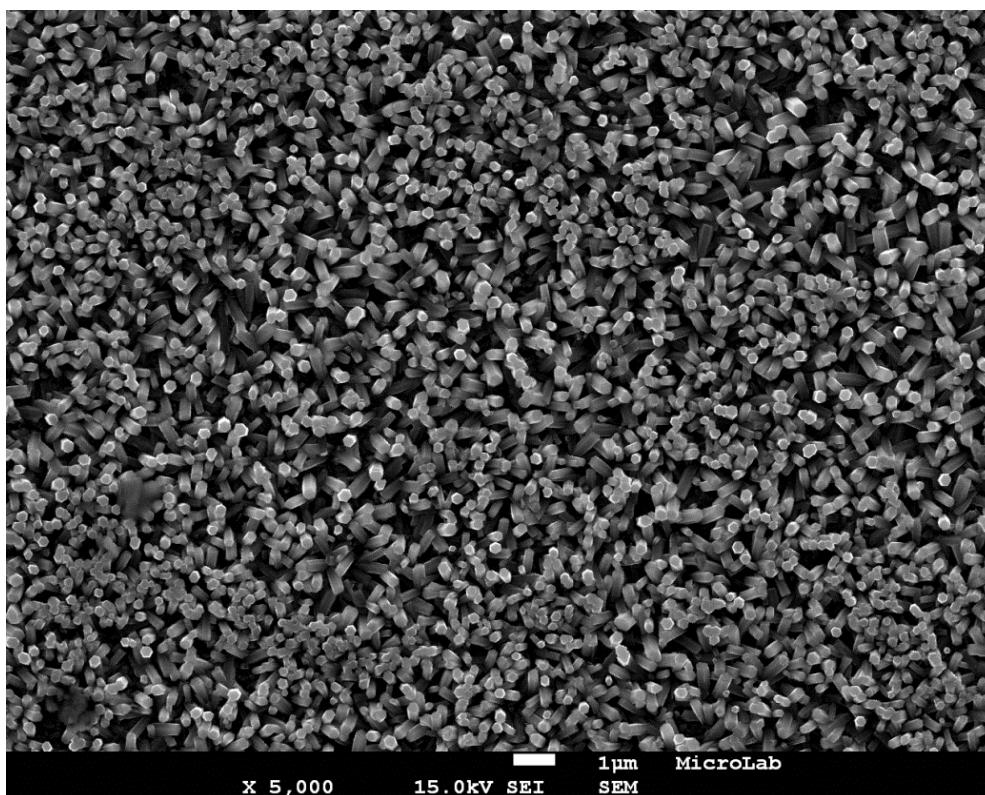
MicroLab



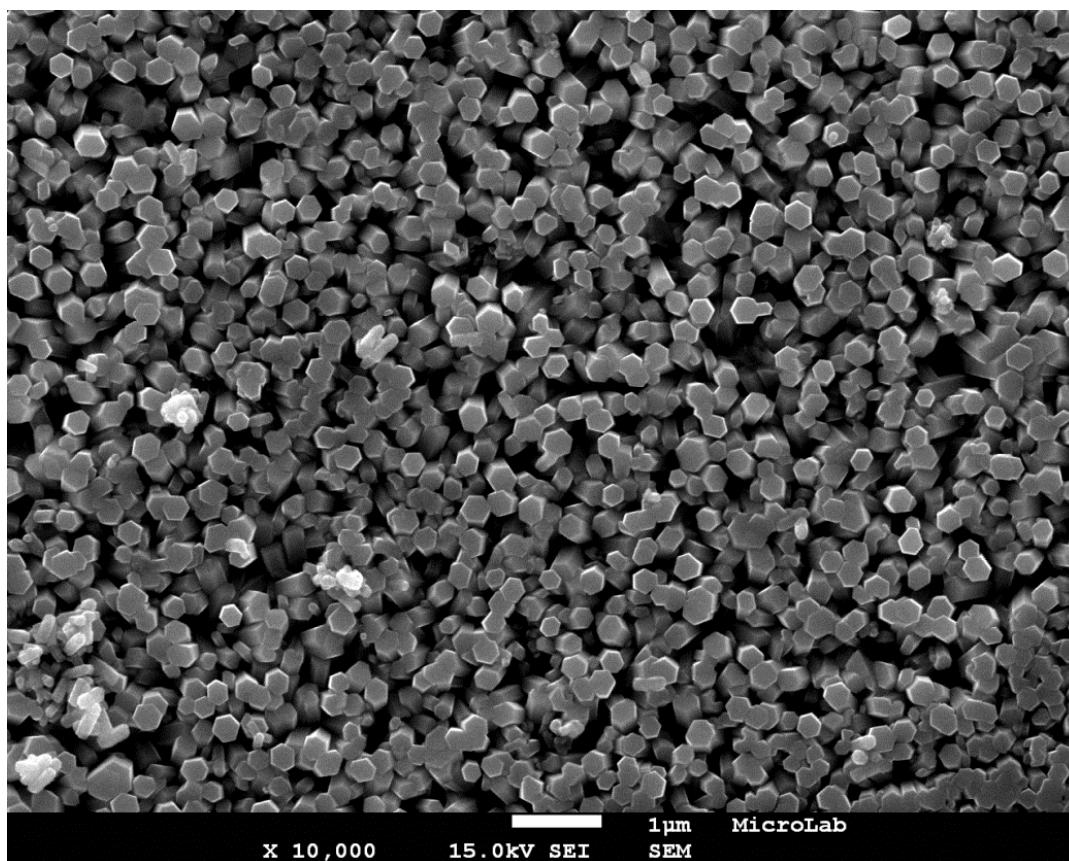
Seed-layers a -1,5 V formadas em 15 segundos



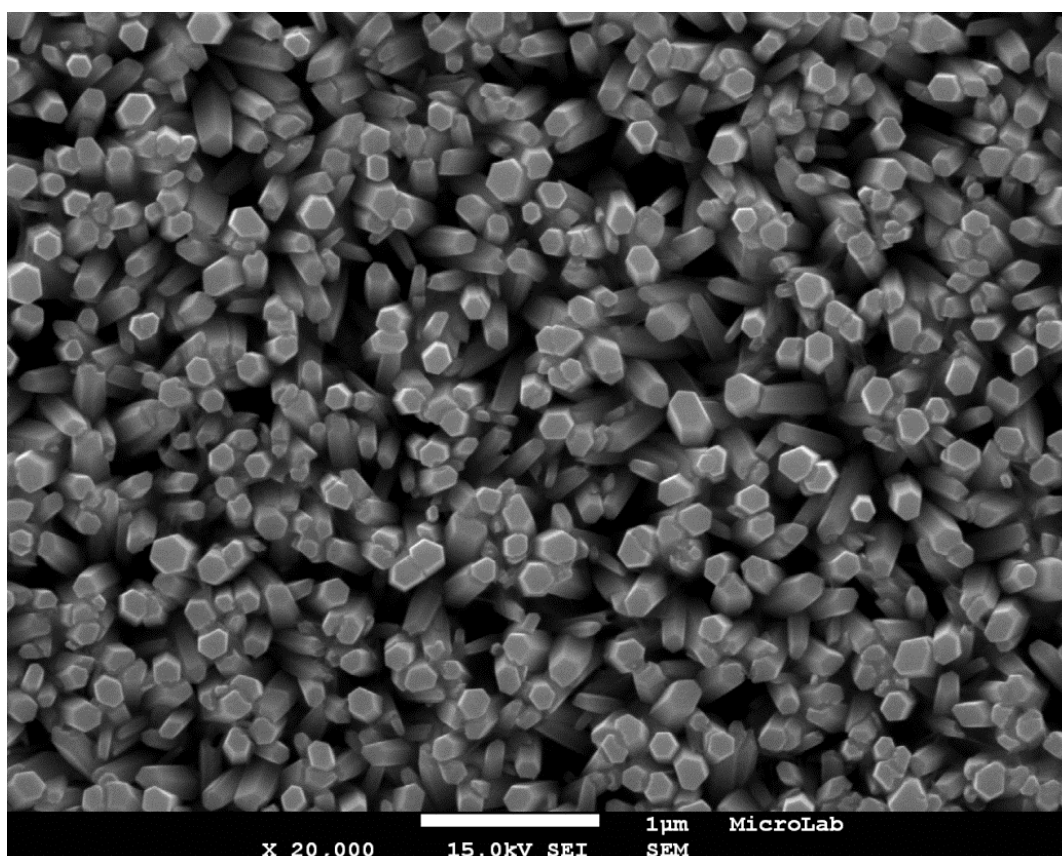
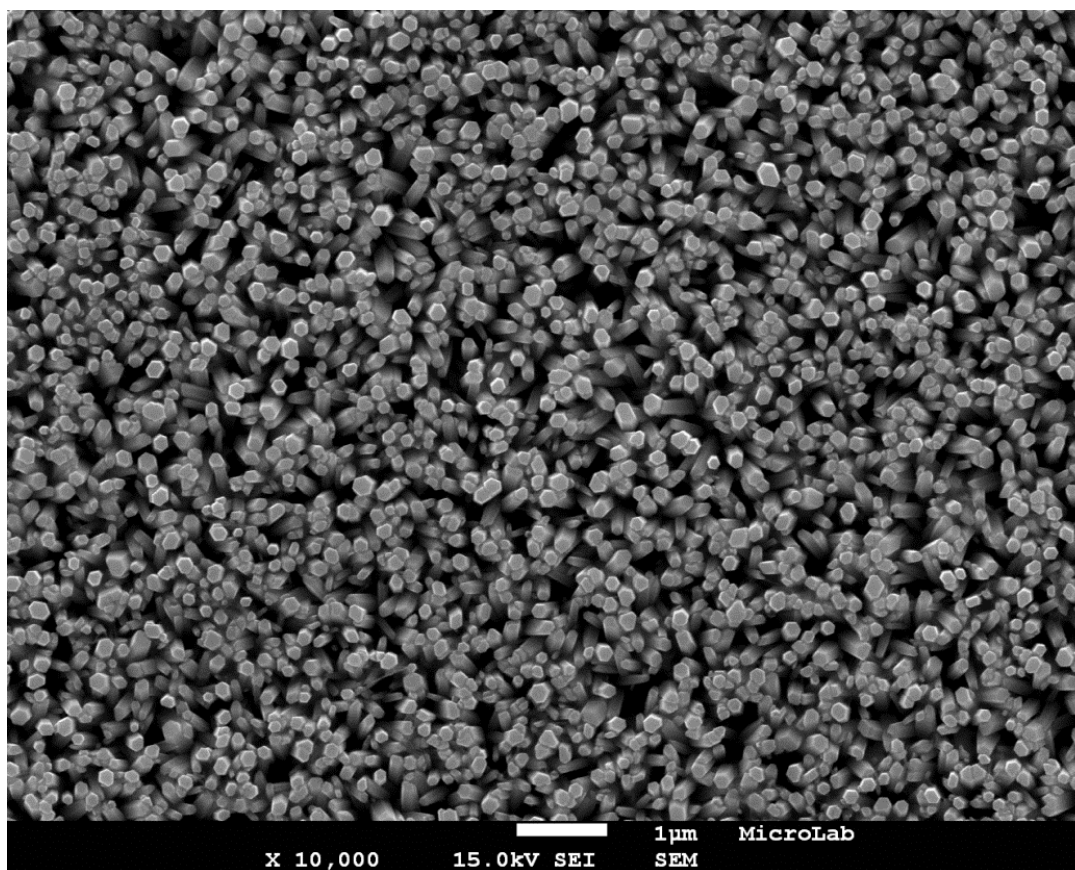
Deposições sobre seed-layers a -1,2 V formadas em 30 segundos



Deposições sobre *seed-layers* a -1,2 V formadas em 60 segundos



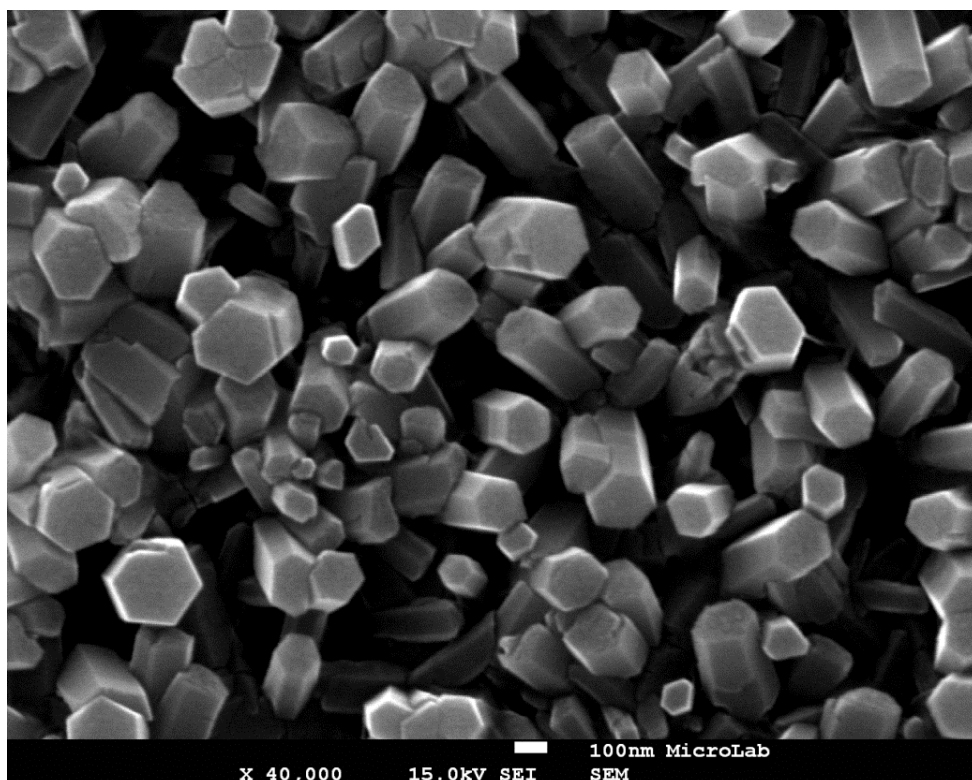
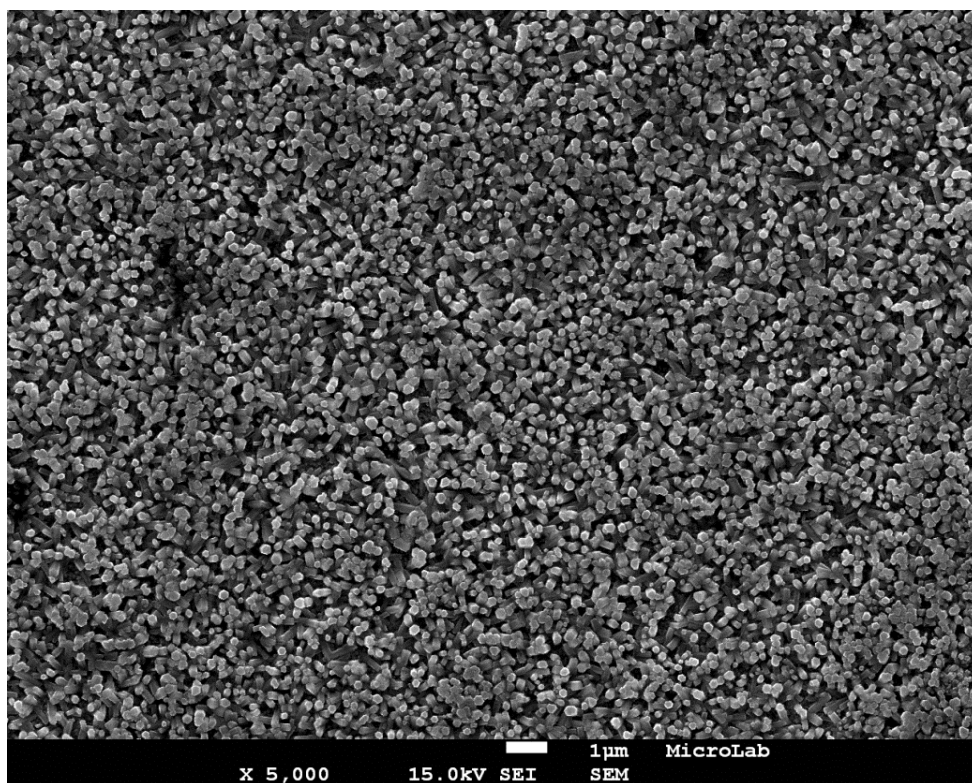
Deposições sobre *seed-layers* a -1,2 V formadas em 34,5 segundos



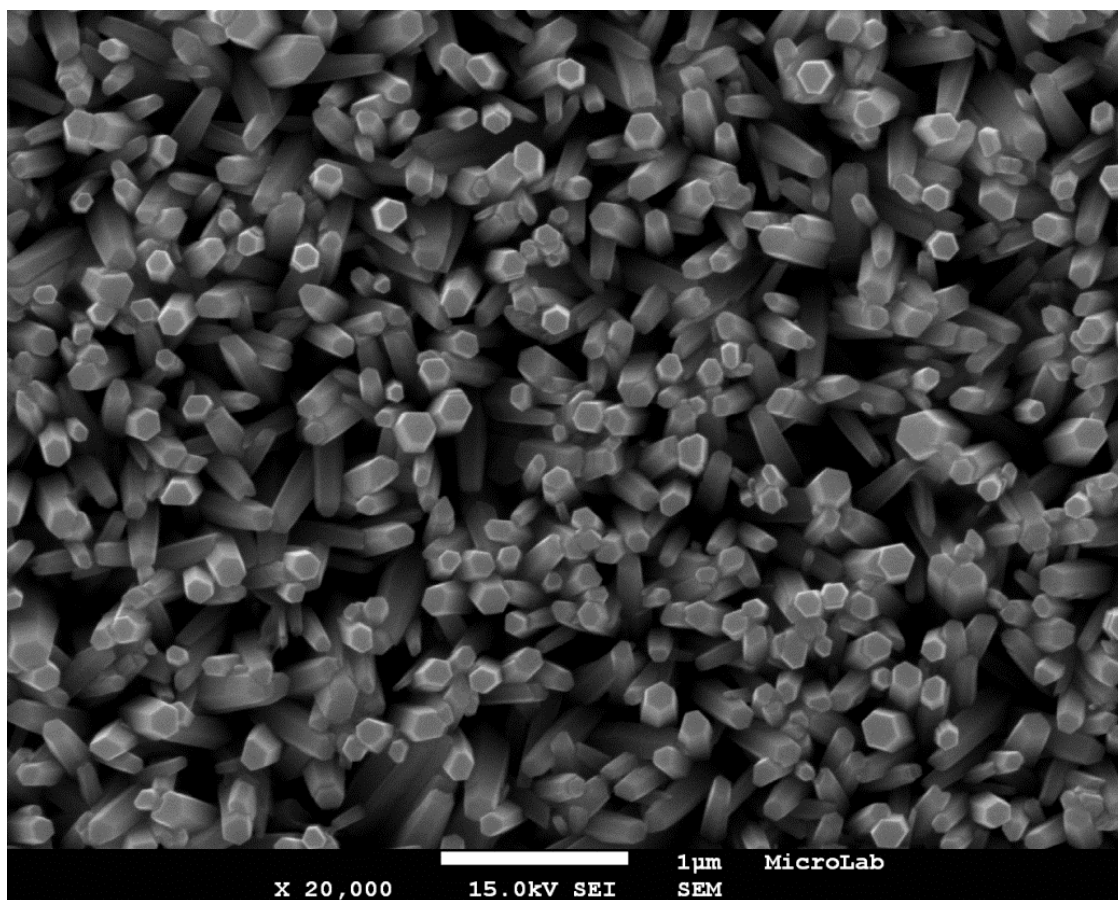


Imagens de microscopia eletrônica de varrimento

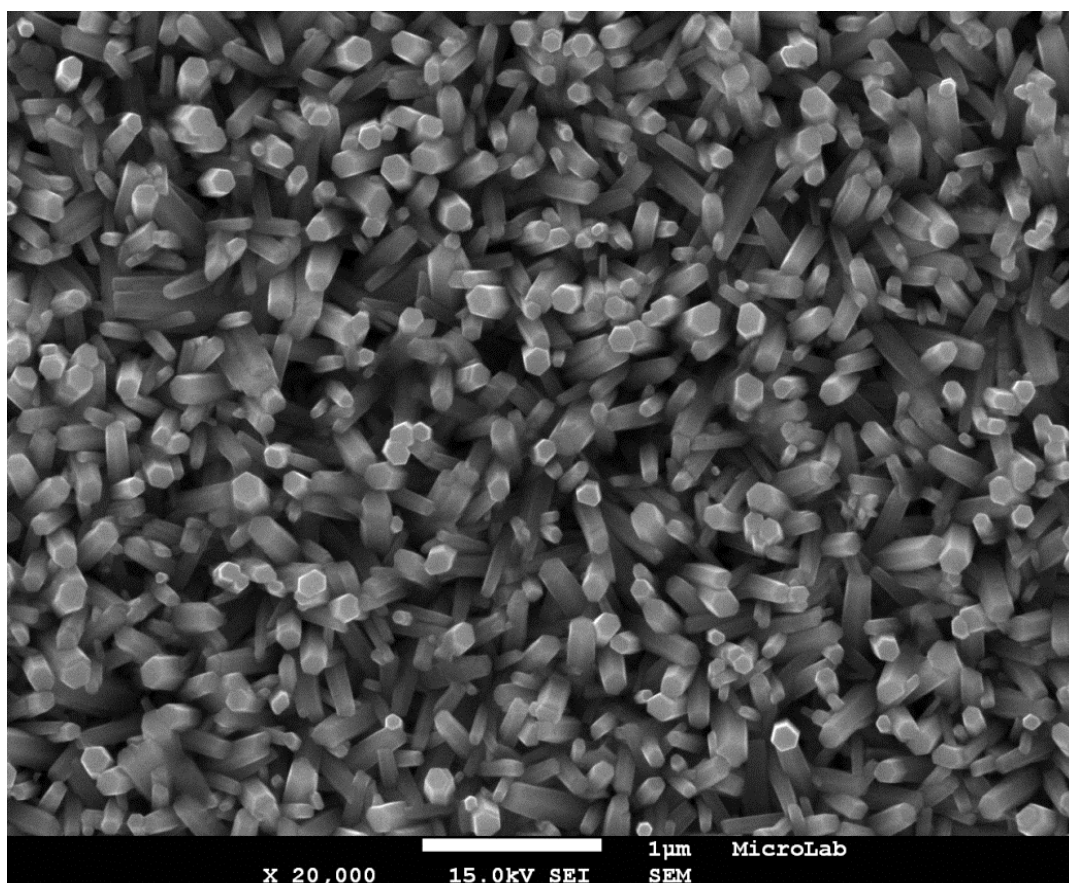
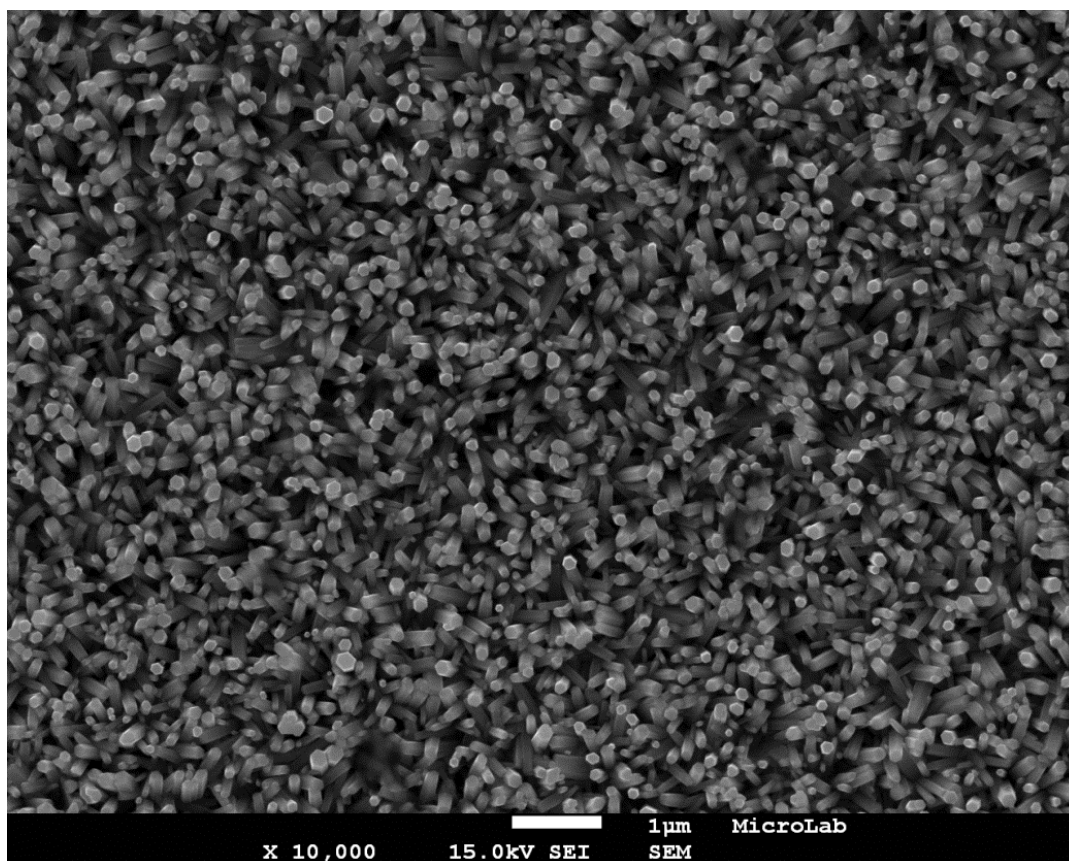
Deposições sobre *seed-layers* a -1,3 V formadas em 30 segundos



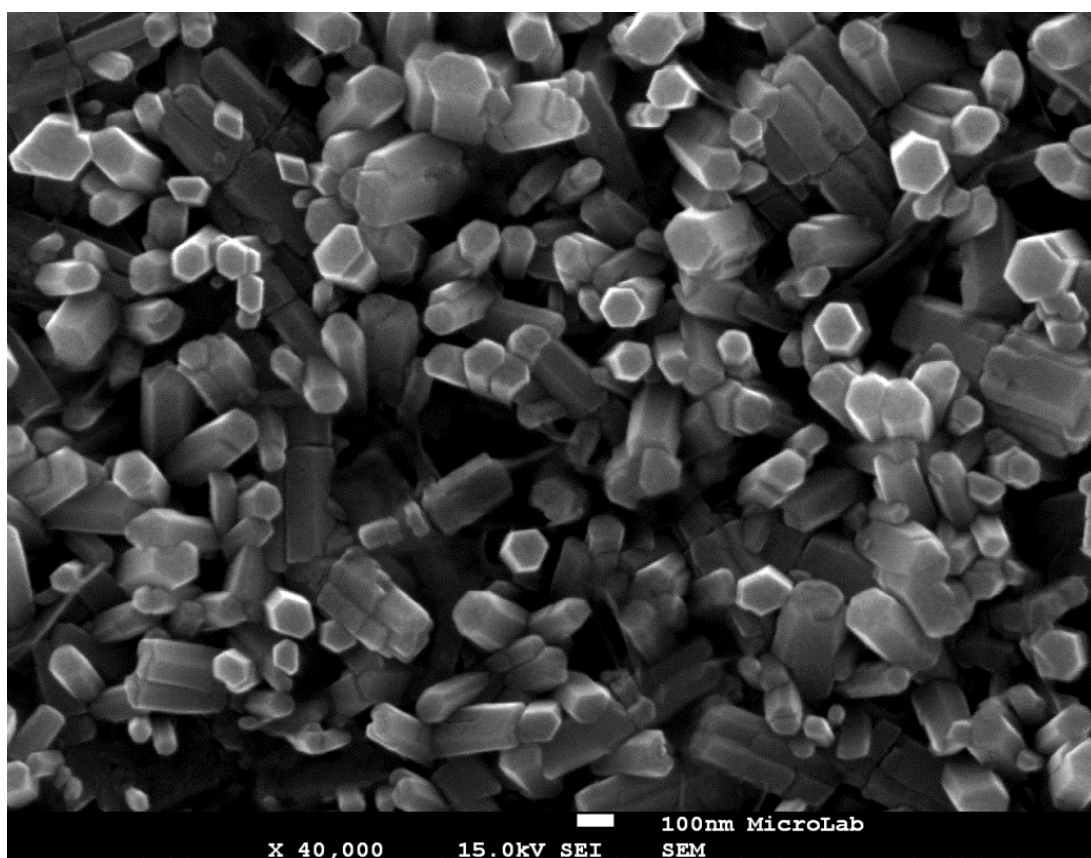
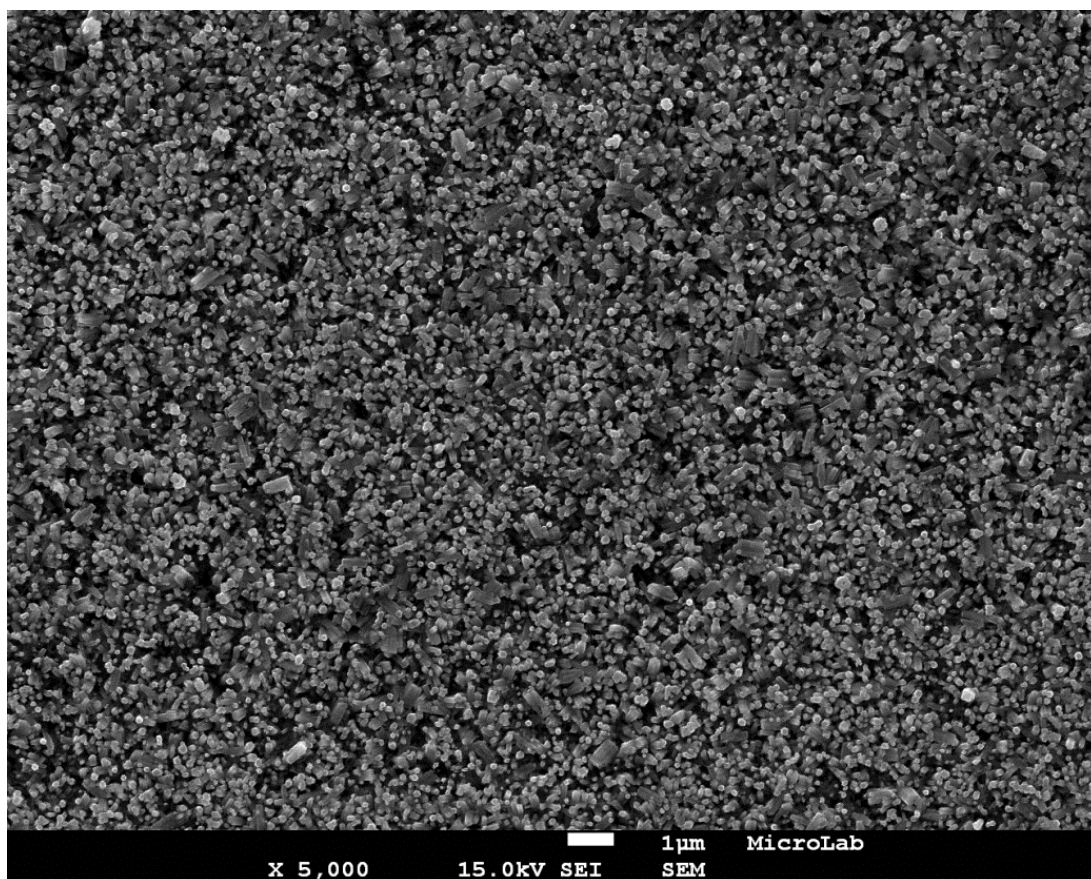
Deposições sobre *seed-layers* a -1,3 V formadas em 25 segundos



Deposições sobre *seed-layers* a -1,3 V formadas em 19,5 segundos

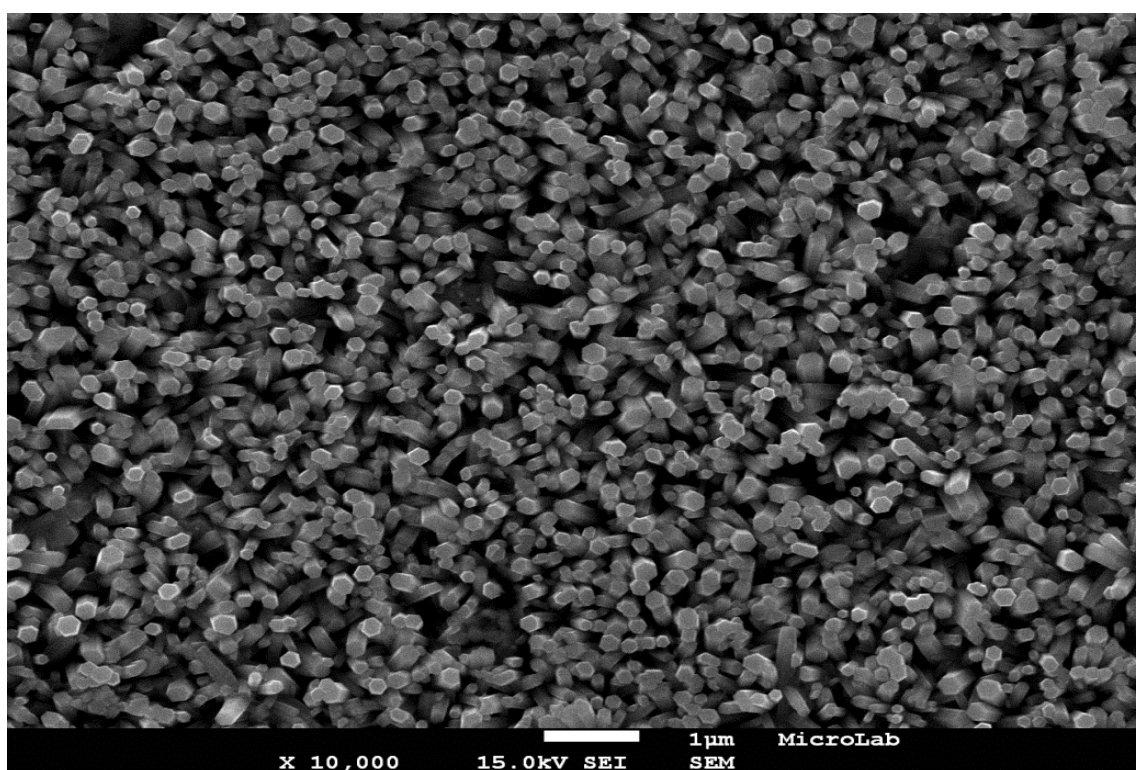
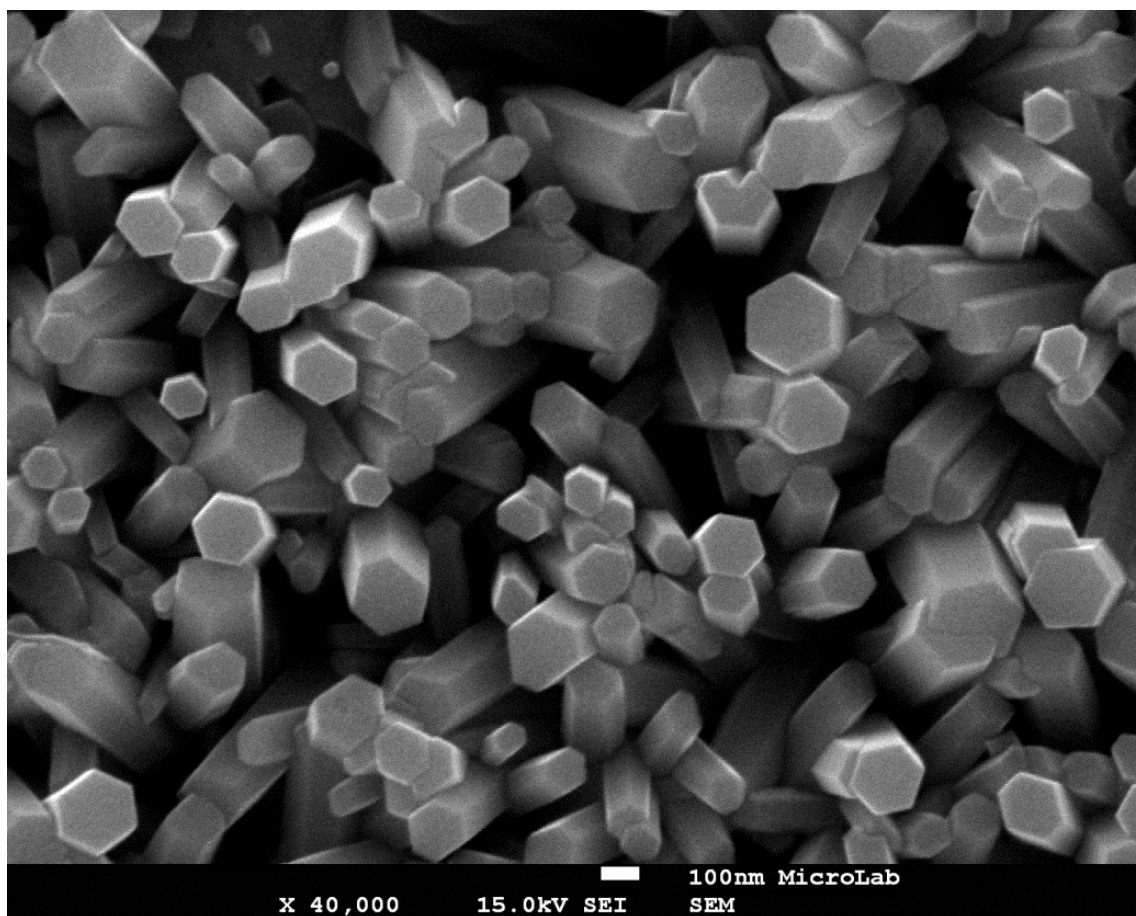


Deposições sobre *seed-layers* a -1,4 V formadas em 30 segundos

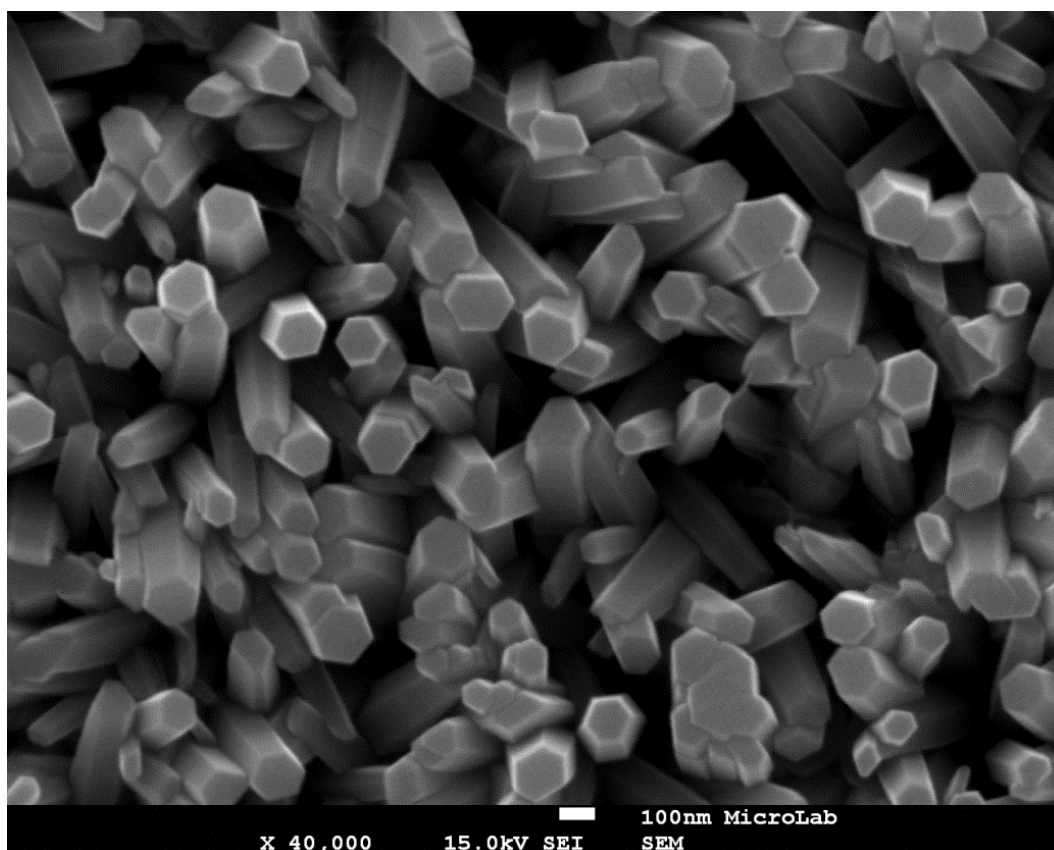
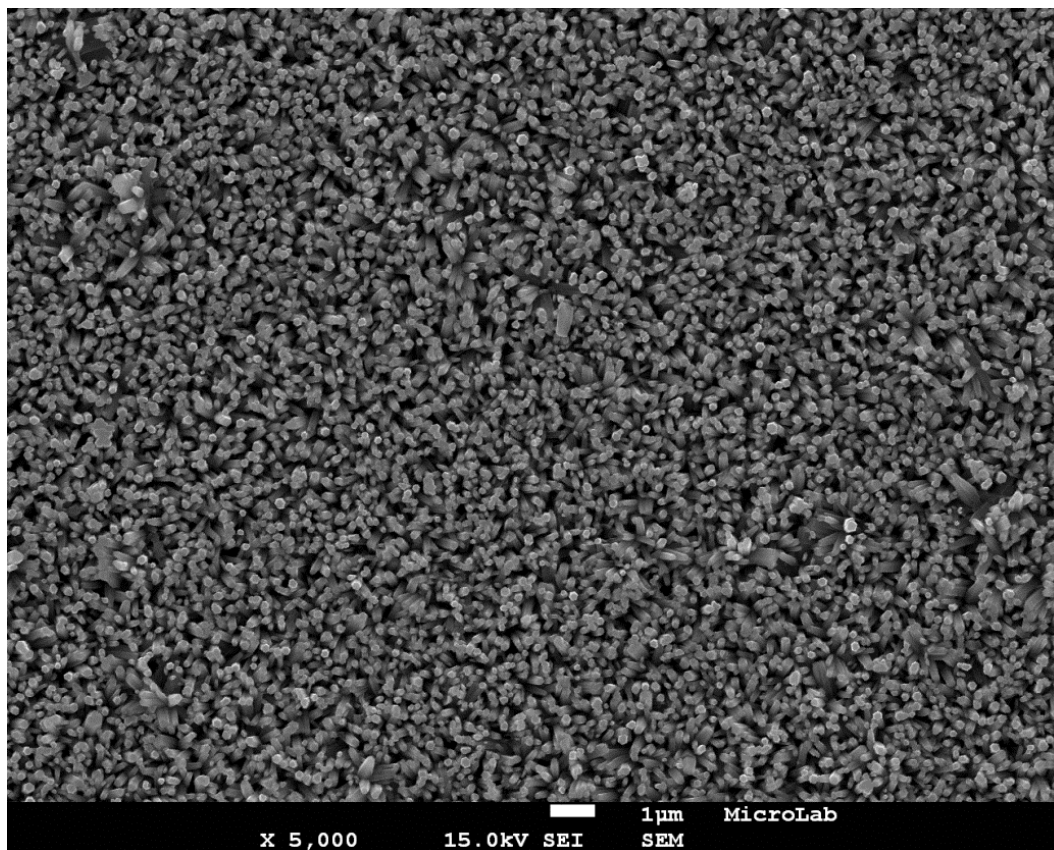




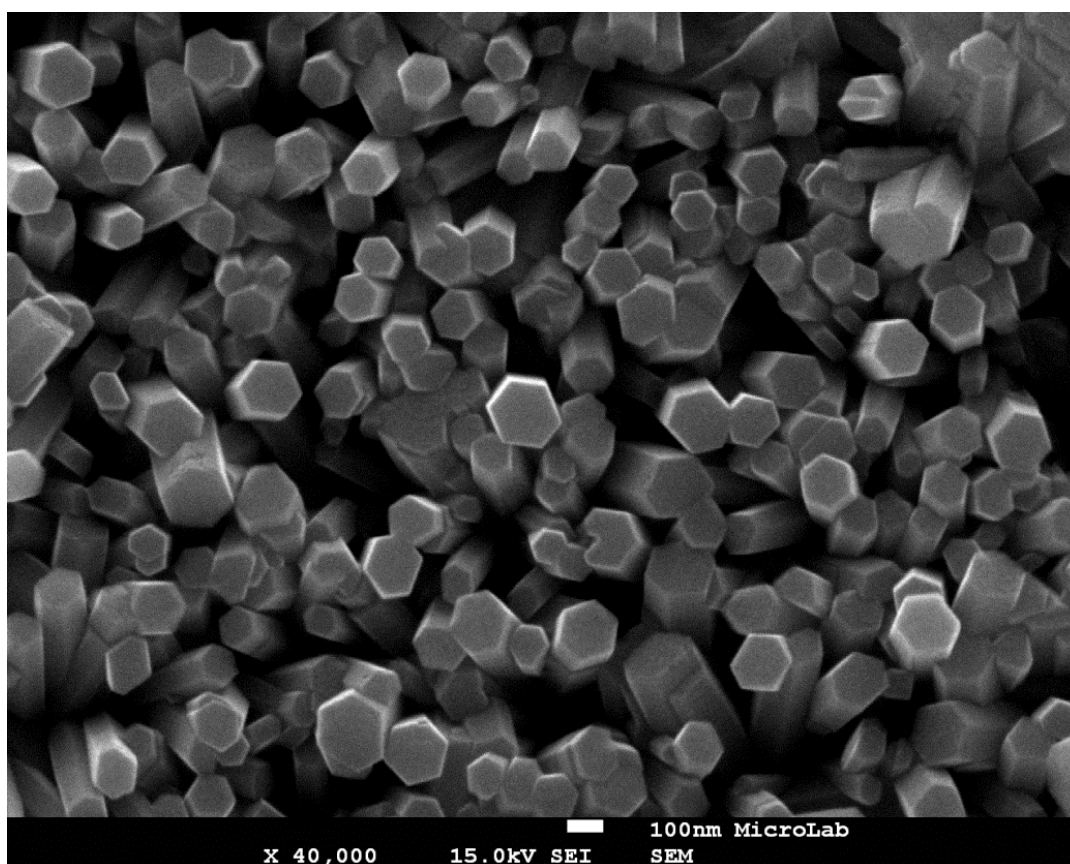
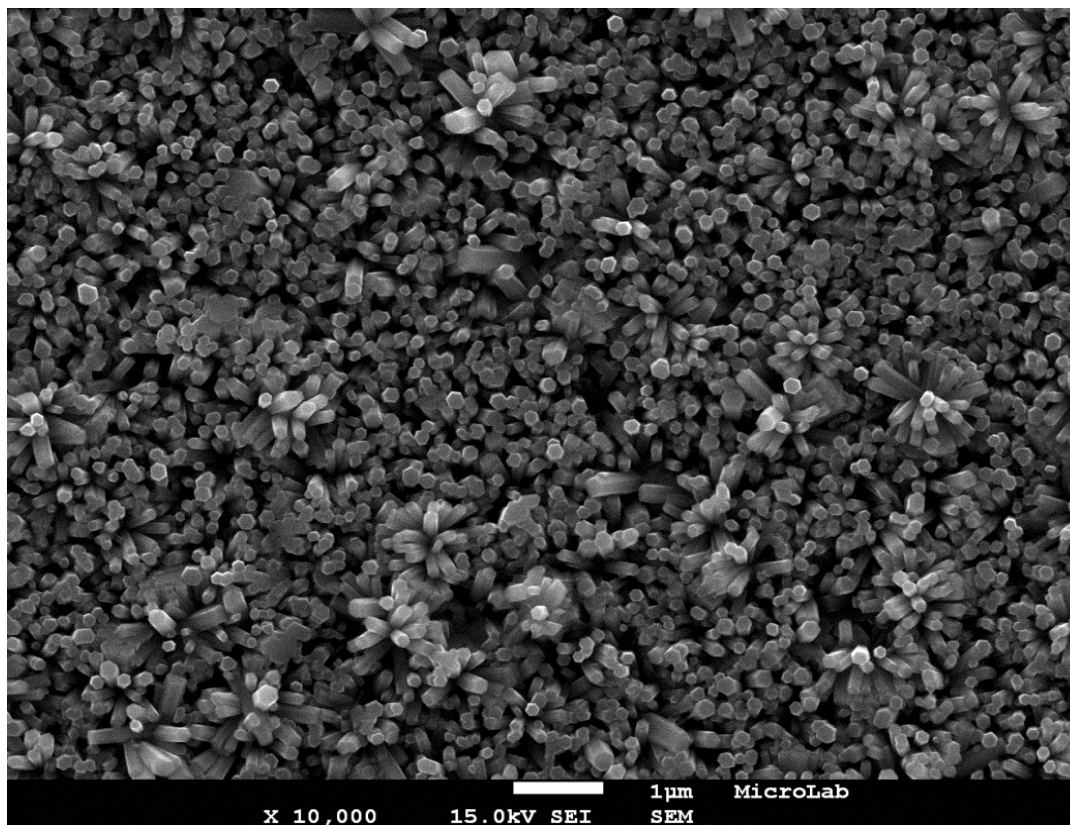
Deposições sobre seed-layers a -1,4 V formadas em 16 segundos



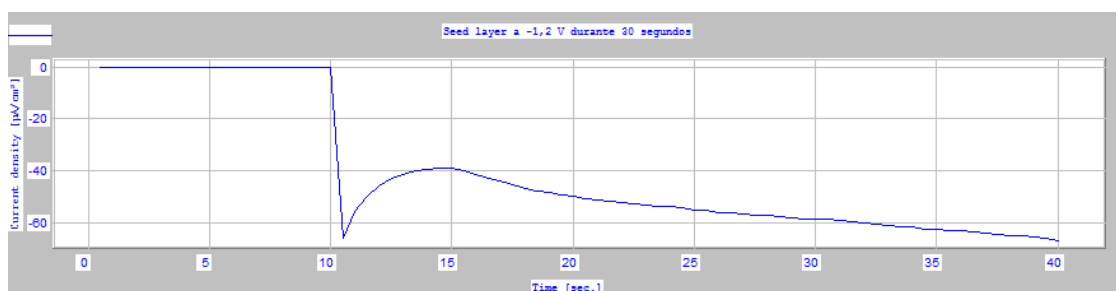
Deposições sobre seed-layers a -1,5 V formadas em 30 segundos



Deposições sobre seed-layers a -1,5 V formadas em 15 segundos



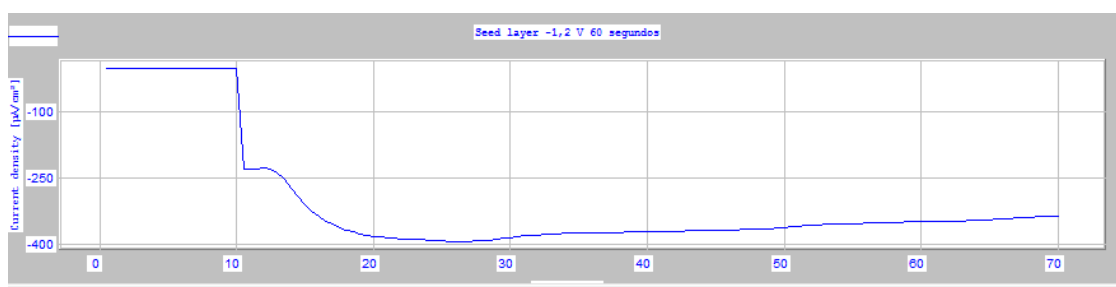
## Cronoamperometrias das seed-layers



Point 1 : 0.5 sec.

Point 2 : 40 sec.

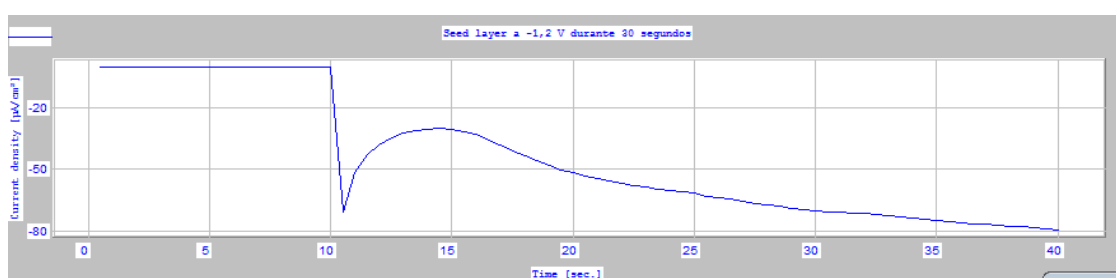
Integration : -1.609  $\text{mC}/\text{cm}^2$



Point 1 : 0.5 sec.

Point 2 : 70 sec.

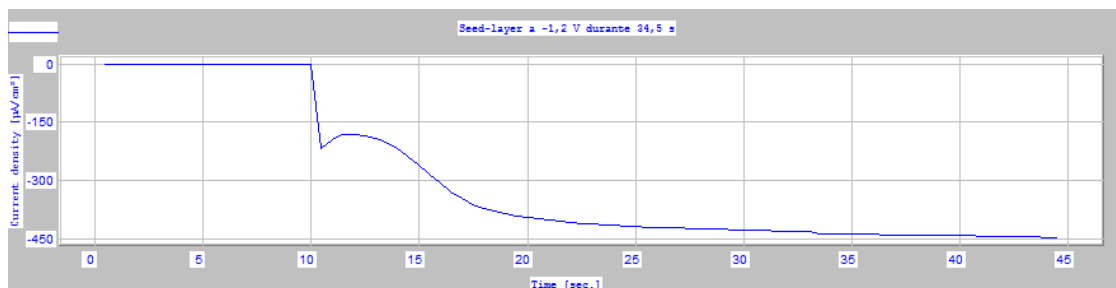
Integration : -21.29  $\text{mC}/\text{cm}^2$



Point 1 : 0.5 sec.

Point 2 : 40 sec.

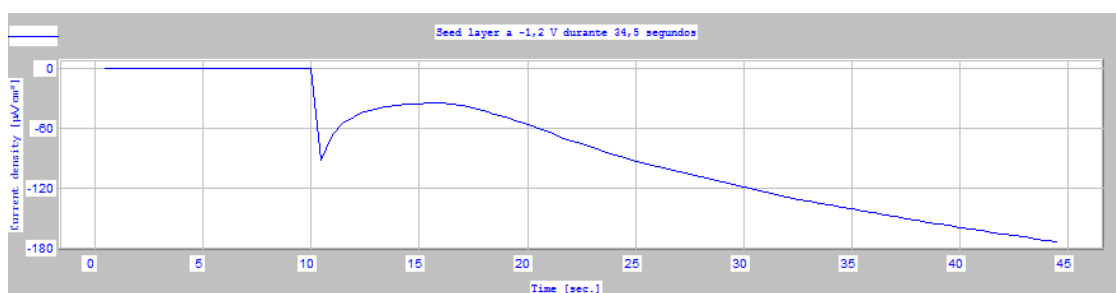
Integration : -1.756  $\text{mC}/\text{cm}^2$



Point 1 : 0.5 sec.

Point 2 : 44.5 sec.

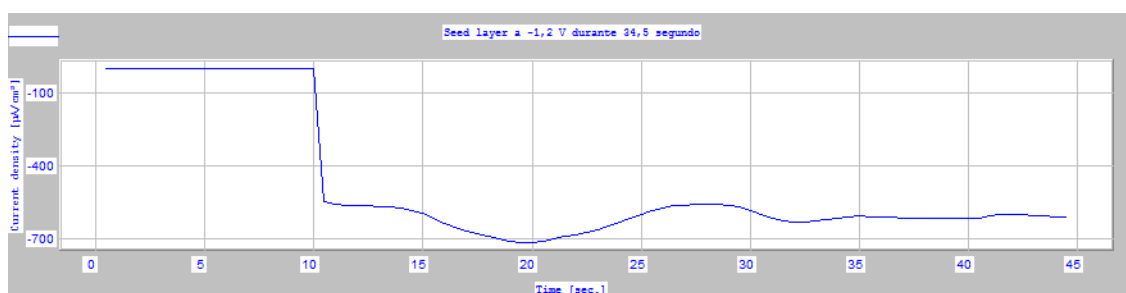
Integration : -13.22 mC/cm²



Point 1 : 0.5 sec.

Point 2 : 44.5 sec.

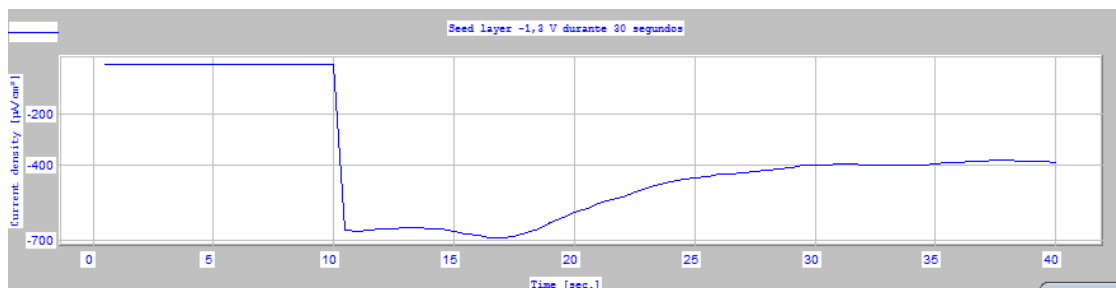
Integration : -3.515 mC/cm²



Point 1 : 0.5 sec.

Point 2 : 44.5 sec.

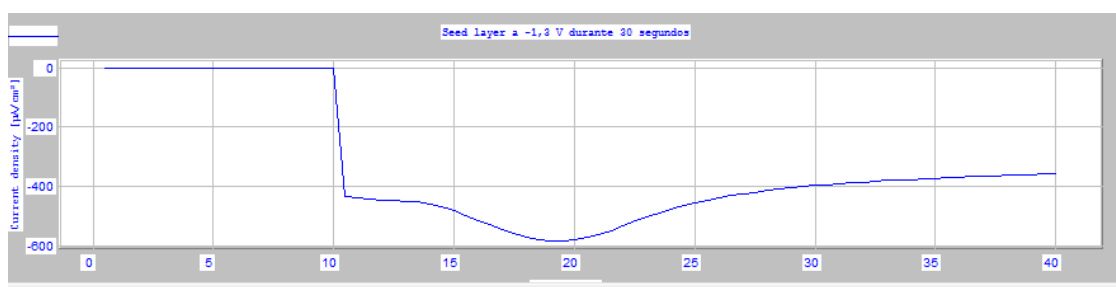
Integration : -21.08 mC/cm²



Point 1 : 0.5 sec.

Point 2 : 40 sec.

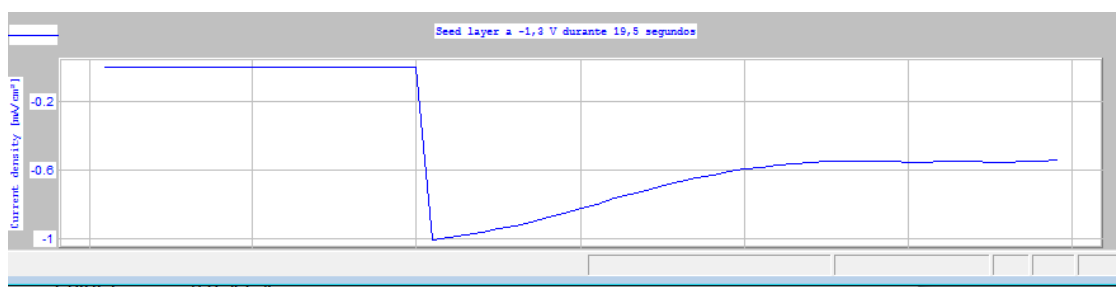
Integration : -15.01 mC/cm²



Point 1 : 0.5 sec.

Point 2 : 40 sec.

Integration : -13.26 mC/cm²



Point 1 : 0.5 sec.

Point 2 : 29.5 sec.

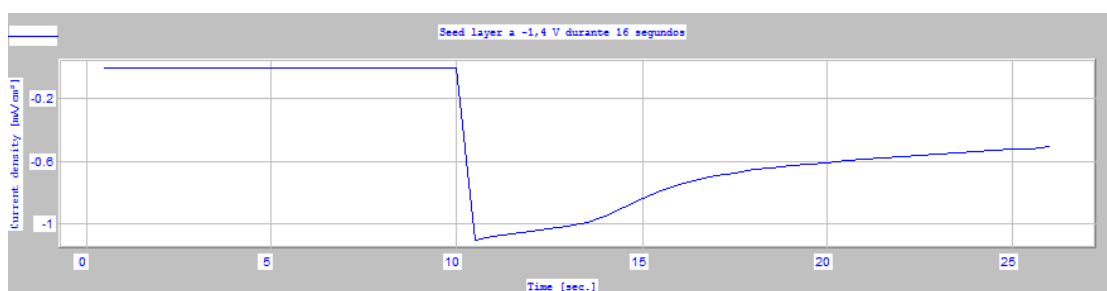
Integration : -13.22 mC/cm²



Point 1 : 0.5 sec.

Point 2 : 40 sec.

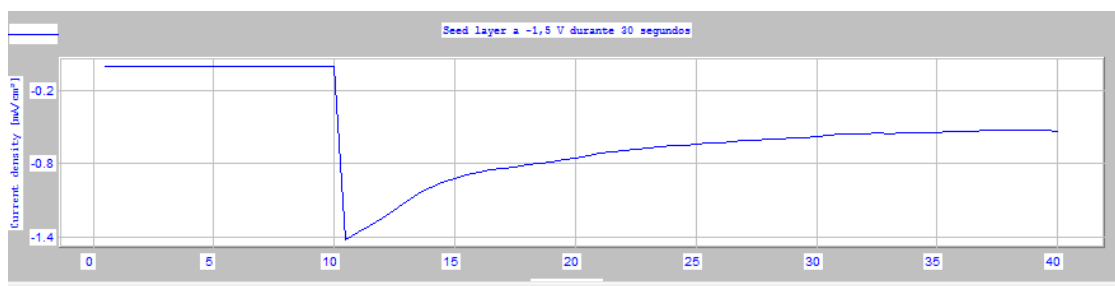
Integration : -30.54 mC/cm²



Point 1 : 0.5 sec.

Point 2 : 26 sec.

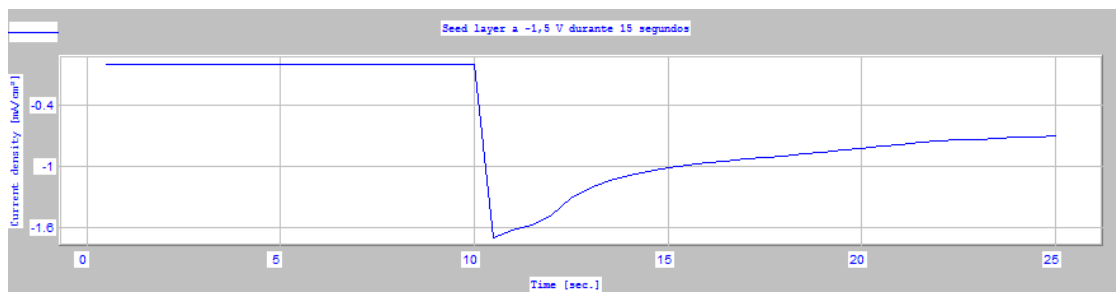
Integration : -11.55 mC/cm²



Point 1 : 0.5 sec.

Point 2 : 40 sec.

Integration : -21.61 mC/cm²



Point 1 : 0.5 sec.

Point 2 : 25 sec.

Integration : -14.73 mC/cm²